

X
Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

JAN 28 1930

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

52. Band, 6. Heft

(Mit 51 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Ausgegeben im Dezember 1929)



Leipzig 1929

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Müller W. J. und Holleck L., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII (Über das anodische Verhalten des Kupfers in schwefelsauren Elektrolyten) (Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel)	409
Müller W. J. und Holleck L., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VIII (Über das anodische Verhalten von Zink in schwefelsauren Elektrolyten) (Mit 15 Textfiguren und 1 Tafel)	425
Müller J. W. und Konopleky K., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IX (Über die Passivität des Bleies in Schwefelsäure, zugleich ein Beitrag zur Theorie der Formierung der Bleianode) (Mit 8 Textfiguren)	442
Müller W. J. und Konopleky K., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen X (Über das Zeitgesetz der Selbstpassivierung) (Mit 2 Textfiguren) . . .	463
Müller W. J. und Machu W., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XI (Über das anodische Verhalten und die Passivität von Eisen in Natrium- sulfatlösungen) (Mit 14 Textfiguren)	474

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Stock A. und Zimmermann W.,** Über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen.
- Hernler F.,** Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze.
- Moser L. und Siegmann F.,** Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen (XVIII. Mitteilung, Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxiden).
- Fröschl N. und Zellner J.,** Synthetische Versuche in der Zuckergruppe (I. Mitteilung, Über einige Derivate der Fruktose und Laktose).
- Machek G.,** Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe (XVIII, Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14).

Seite

409

425

442

463

474

gen

e-1,

ron

nd

ng,

ere



Fig. 1.

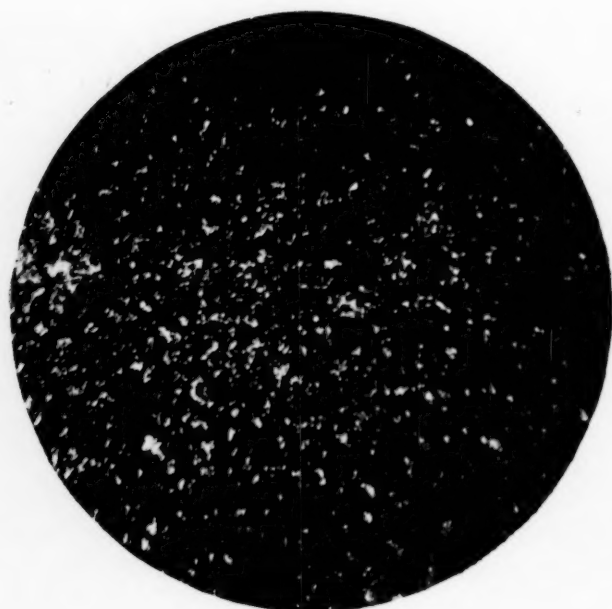


Fig. 2a.

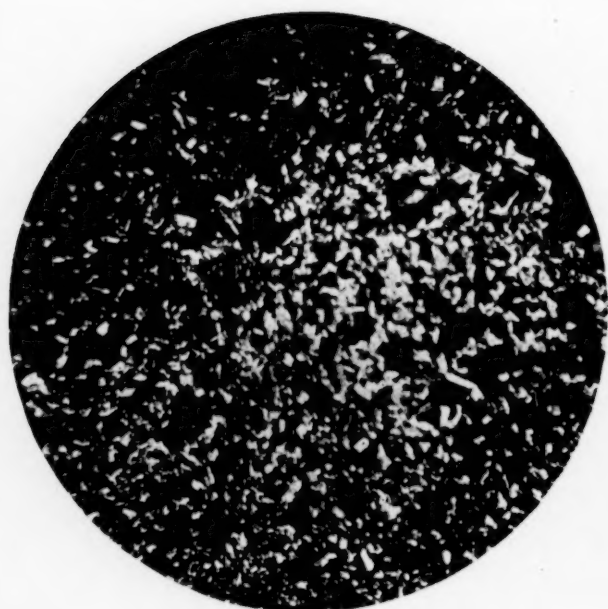


Fig. 2b.

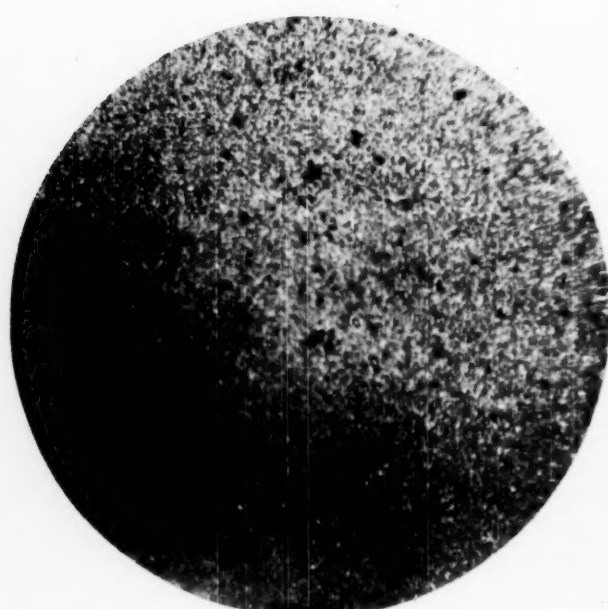


Fig. 3.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII

Über das anodische Verhalten des Kupfers in schwefelsauren Elektrolyten

Von

Wolf J. Müller und Ludwig Holleck

Aus dem Institut für chemische Technologie anorg. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In den Arbeiten von W. J. Müller und K. Konopicky¹ war gezeigt worden, daß die Strom-Zeitkurve, die man bei Verwendung von Kupfer als Anode in einer kupfersulfat-gesättigten Schwefelsäure als Elektrolyten erhält, in ihrem ersten Teil dem Flächenwachstumsgesetz, in ihrem zweiten Teil dem Tiefenwachstumsgesetz gehorcht. Diese Passivierung stellt einen typischen Fall von Deckschichtenpassivierung dar. Das überraschende Resultat war das, daß sich für die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren die Leitfähigkeit einer gesättigten Kupfersulfatlösung errechnete. Die Resultate führten dazu, das Verhalten des Kupfers als Anode mit Schwefelsäure als Elektrolyten in erweiterter Form zu untersuchen.

Qualitative Beobachtungen.

Bei der oben skizzierten Untersuchung in kupfersulfat-gesättigter Schwefelsäure als Elektrolyt war es nach der gefundenen Leitfähigkeitszahl wahrscheinlich, daß hier wie beim Eisen im entsprechenden Elektrolyten die Bedeckung aus Kupfersulfatpentahydrat besteht. Die Aufnahme einer derartig bedeckten Elektrode im polarisierten Licht ergab, wie Fig. 1 und 2 zeigt, eine volle Bestätigung. Fig. 1 zeigt die nicht bedeckte Kupferoberfläche in auffallendem unpolarisiertem Licht, auf welcher vielfach stark reflektierende Kristallflächen zu sehen sind. Fig. 2a zeigt die Aufnahme der nach obigem Verfahren bedeckten Kupferoberfläche und zeigt an zahlreichen Stellen stark doppelbrechende kleine Kristalle. Beim Drehen der Nikols werden sie dunkel, wofür sich die auf der Aufnahme dunkeln Stellen aufhellen. In Fig. 2b werden Kupfersulfat-kristalle gezeigt, die sich auf einem Objektträger aus einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung ausgeschieden haben. Die

¹ Müller und Konopicky, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 861.

Kristalltracht ergibt sich demnach in beiden Fällen als vollkommen gleichartig.

Eine merkwürdige Beobachtung machten wir, als wir das Verhalten in reiner Normal-Schwefelsäure untersuchten. Hier trat im Mikroskop deutlich beobachtbar bei längerer Dauer des Versuches eine Trübung der anfänglich gebildeten Schicht ein, welche dadurch in eine weniger stark polarisierende Schicht, wie sie die Aufnahme in Fig. 3 bei gekreuzten Nikols zeigt, übergeht. Dieser Übergang fand um so schneller statt, je verdünnter die als Elektrolyt benutzte Schwefelsäure war. In 10 n. Schwefelsäure konnte er nicht mehr beobachtet werden. Da diese Umwandlung so stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängt und in verdünnten Säuren stark auftritt, ist es wahrscheinlich, daß es sich um eine hydrolytische Umwandlung unter Einfluß der bei der Elektrolyse sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration handelt.

Die i_0/t_p - Kurven.

In der Arbeit mit O. Löwy² war für Eisen nachgewiesen worden, daß der Zusammenhang zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit, welche den Betrag bis zum schnellen Abfall der Stromstärke darstellt, durch die einfache Beziehung $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^n$ gegeben ist, in welcher die Konstante B als spezifische Passivierungszeit und der Exponent n das passivierende Verhalten eines Elektrolyten vollständig kennzeichnen. Es zeigte sich, daß die Beziehung bei Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt von 0.5 n. bis 13 n. erfüllt war³. In 0.2 n. Schwefelsäure lagen die Punkte knapp unter der 0.5 n. Kurve. Die Kurven wurden in der üblichen Weise auf doppelt logarithmischem Papier aufgetragen. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse A ergibt die Konstante B , der Exponent n ergibt sich in einfacher Weise aus dem Neigungswinkel der Geraden. Fig. 4 (Tabelle 1) zeigt ein Beispiel für die Lage der

Tabelle 1.

Cu 5 n. H ₂ SO ₄ (Titer: 5.005 n.)			20° C
Volt	i_0	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
	A	A/cm^2	Sek.
4	1.020	1.224	1.6
4	0.780	0.936	2.3
3	0.560	0.672	3.6
2.3	0.360	0.432	7.2
2	0.300	0.360	8.9
1.8	0.247	0.296	12.4

² Müller und Löwy, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 47.

³ Das ausführliche Zahlenmaterial ist in der Dissertation von Ludwig Holleck an der Technischen Hochschule in Wien mitgeteilt.

(Zu Tabelle 1.)

Cu/5n. H₂SO₄ (Titer: 5·005 n.)

20° C

Volt	i_0	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
	A	A/cm^2	Sek.
1·5	0·205	0·246	14·7
1·2	0·144	0·173	24·5
1	0·094	0·113	46·4
0·75	0·058	0·070	91
0·7	0·037	0·044	209

Kurvengleichung: $\log t = 0·3212 - 1·442 \log \frac{i_0}{F_0}$

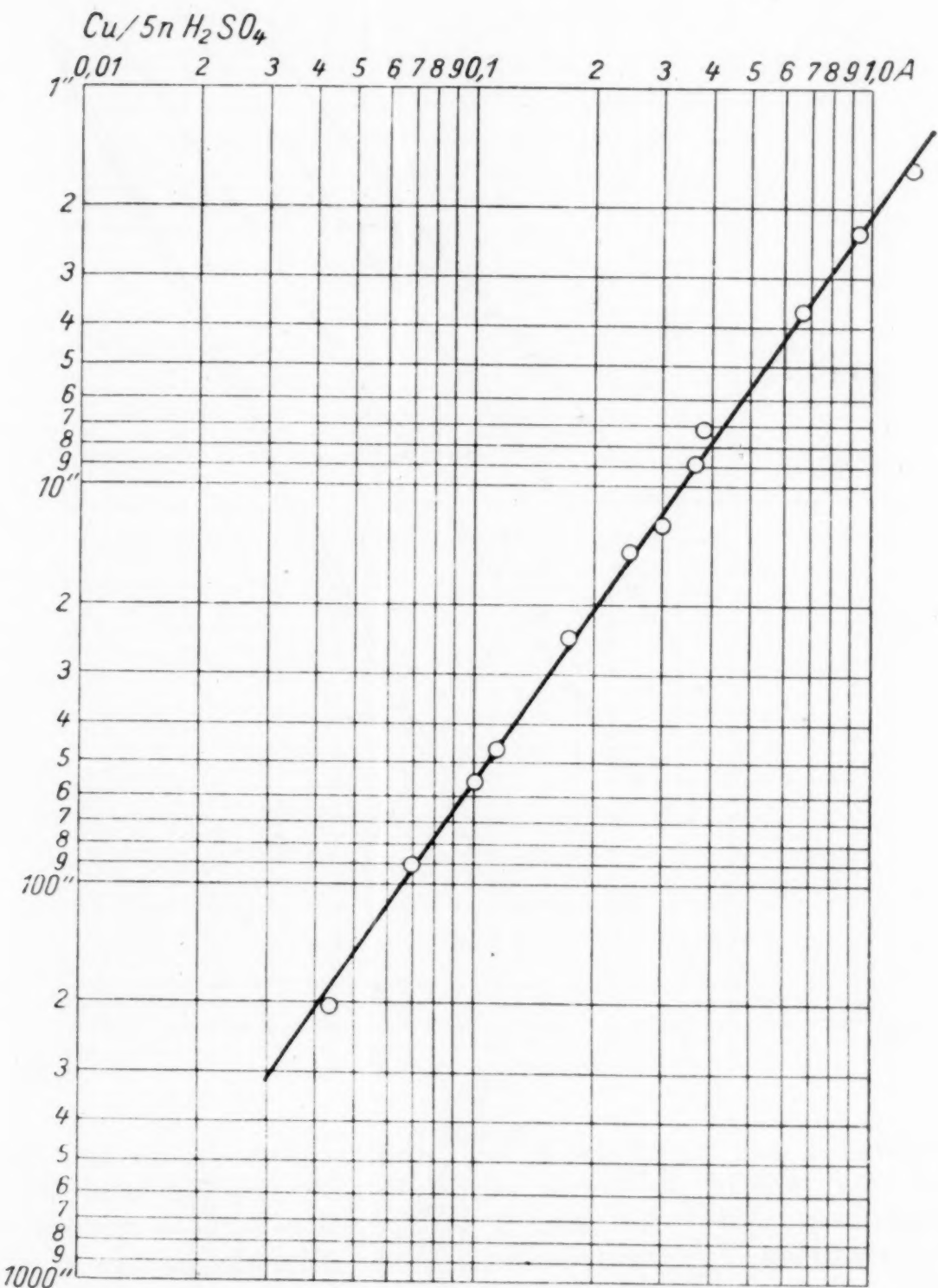


Fig. 4.

Punkte auf der Geraden, Fig. 5 zeigt die in verschiedenen konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Kurven. Die daraus ermittelten Konstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man

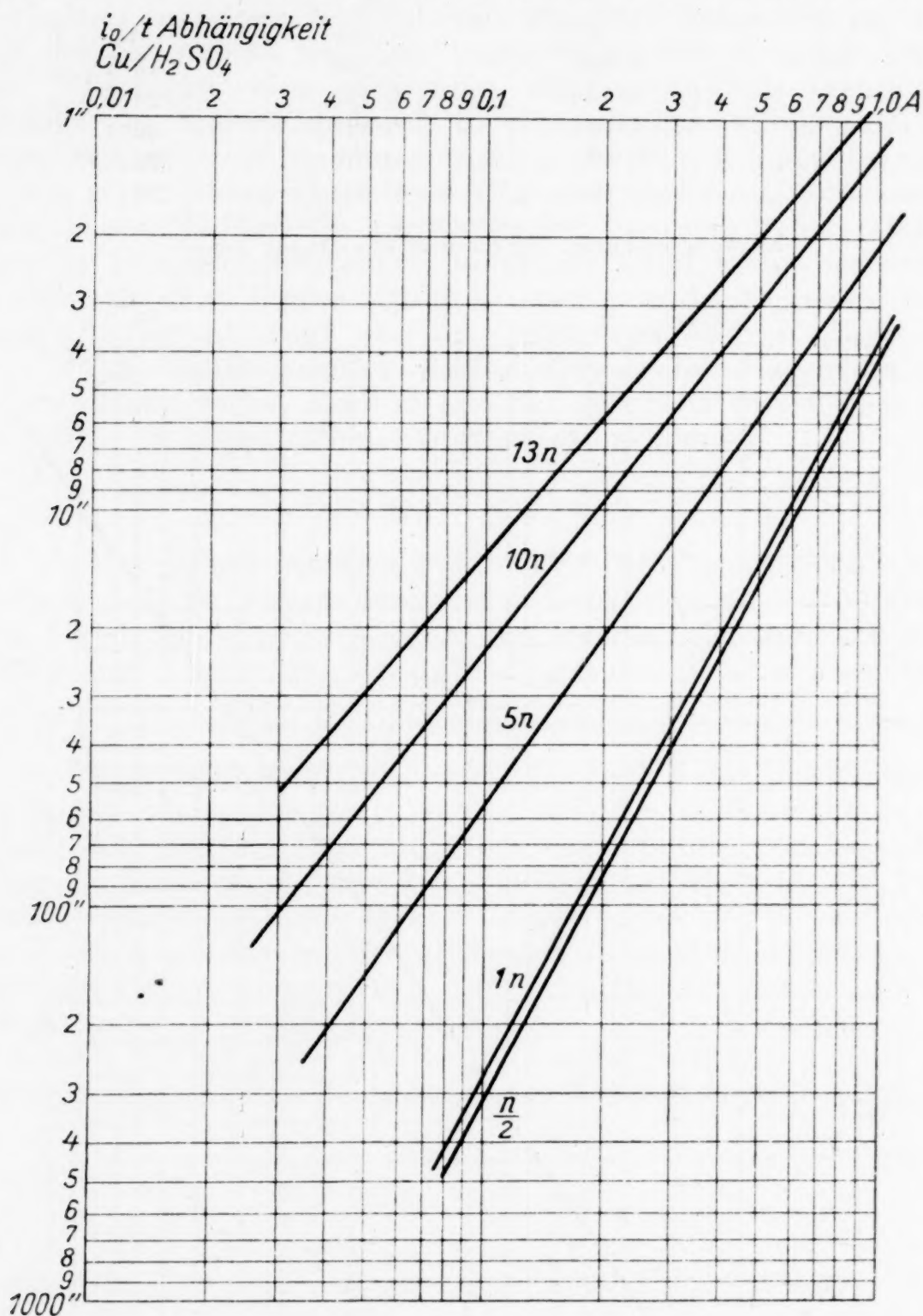


Fig. 5.

Tabelle 2.

Konz. d. H_2SO_4	B	n
0.4861 n.	4.06	1.943
0.9721 "	3.64	1.851
5.005 "	2.09	1.442
9.143 "	1.16	1.311
13.188 "	0.87	1.196

sieht, daß die Konstanten mit steigender Säurekonzentration fallen. Gegenüber der entsprechenden Kurve beim Eisen ist ein großer prinzipieller Unterschied vorhanden. Während die Passivierungszeiten beim Eisen bei niedrigen Säurekonzentrationen sehr klein werden, bei etwa 2—3 n. ein Maximum zeigen

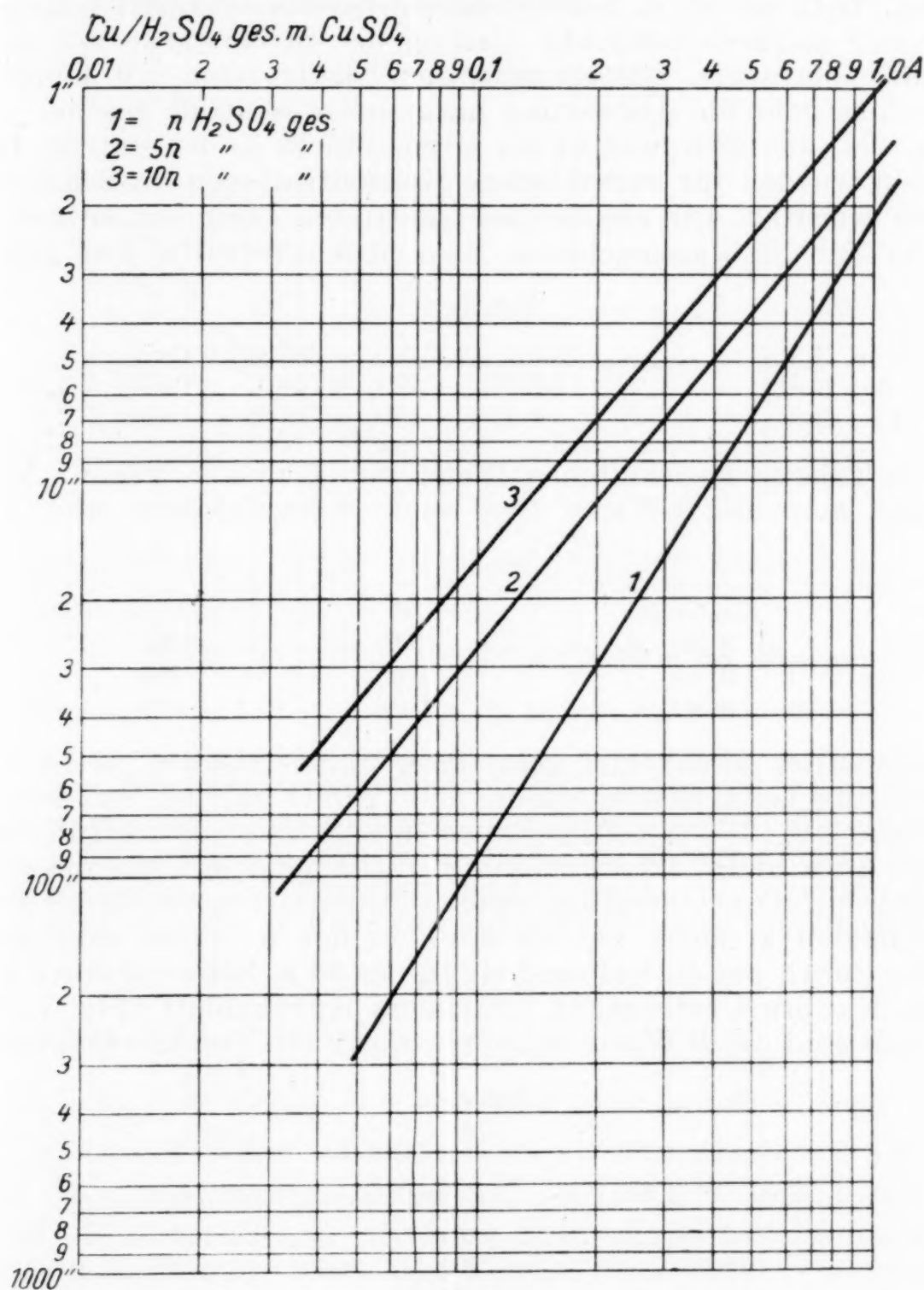


Fig. 6.

und von da ab proportional der Löslichkeit des Eisensulfats in der betreffenden Schwefelsäure absinken, ist hier von einem Maximum nicht die Rede. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer Tatsache, welche im vorherigen Abschnitt qualitativ konstatiert wurde und deren Wirkung auf die Strom-Zeitkurve im nächsten Abschnitt geschildert wird.

Die oben geschilderte Umwandlung der Kupfersulfatpentahydratschicht in eine davon verschiedene, wahrscheinlich basischere Schicht geht nämlich mit einer Steigerung der Stromstärke Hand in Hand. Wie schon oben bemerkt, geht diese Umwandlung um so schneller vor sich, je verdünnter die Säure ist, u. zw. tritt sie in n. Schwefelsäure bereits so rasch ein, daß sich der dadurch bewirkte Anstieg der Stromstärke mit dem Abfall überlagert. Sättigt man den Elektrolyten mit Kupfersulfat, so geht die Abdeckung natürlich wesentlich rascher vor sich, weil die Sättigung in der Grenzschicht sofort eintritt. Die Zahlen wurden für verschiedene Konzentrationen an Schwefelsäure ermittelt. Die annähernd gesättigten Lösungen enthalten die in Tabelle 3 angegebenen Mengen Kupfersulfat und geben

Tabelle 3.

n. H_2SO_4	170·4 g/l	$\text{CuSO}_4 = 266·6$ g/l	$\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$
5 „ H_2SO_4	98·58 „	$\text{CuSO}_4 = 140·1$ „	$\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$
10 „ H_2SO_4	28·93 „	$\text{CuSO}_4 = 45·26$ „	$\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$

die in Tabelle 4 enthaltenen Werte von B und n (Fig. 6). Vergleicht man die B -Werte für reine Schwefelsäure und mit

Tabelle 4.

Elektrolyt	B	n
n. H_2SO_4 ges.	2·18	1·595
5 „ H_2SO_4 „	1·55	1·250
10 „ H_2SO_4 „	1·01	1·199

Kupfersulfat annähernd gesättigter Schwefelsäure, so ist das Verhältnis bei n. Schwefelsäure $3·64 : 2·18 = 1·67$; bei 5 n. Schwefelsäure $2·10 : 1·55 = 1·35$; bei etwa 10 n. Schwefelsäure $1·16 : 1·01 = 1·1$. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die absolute Kupfersulfatkonzentration, welche in der Grenzschicht bis zum Abscheiden erreicht werden muß, in der n. Säure sehr groß (176 g CuSO_4 pro l), während sie in der 10 n. Schwefelsäure nur noch 27 g pro l beträgt. In folgendem Kurvenblatt (Fig. 7, Tabelle 5) sind die B -Werte in reiner Säure mit von uns besonders

Tabelle 5.

Löslichkeit von Kupfersulfat in Schwefelsäure.

Konz. d. H_2SO_4	g/l CuSO_4	spez. Gew.
0·0 n.	204·5	1·192
0·4653 „	193·9	1·193
1·0156 „	176·4	1·190
5·4218 „	82·80	1·231
10·584 „	28·28	1·325
11·652 „	26·32	1·344

ermittelten Löslichkeitswerten von CuSO_4 in Schwefelsäure verschiedener Konzentration zusammengestellt. Hierbei wurde der Maßstab der B -Werte (Kurve a) dem Maßstab der Löslichkeits-

zahlen, die in g/l angegeben sind (Kurve b), möglichst gleich gewählt. Man sieht deutlich, daß die beiden Kurven zwar symmetrisch laufen, daß aber doch Abweichungen von einer direkten Proportionalität, welche möglicherweise auf die verschiedene Art der Ausbildung der Schicht bei verschiedenen Konzentrationen zurückzuführen sind, auftreten.

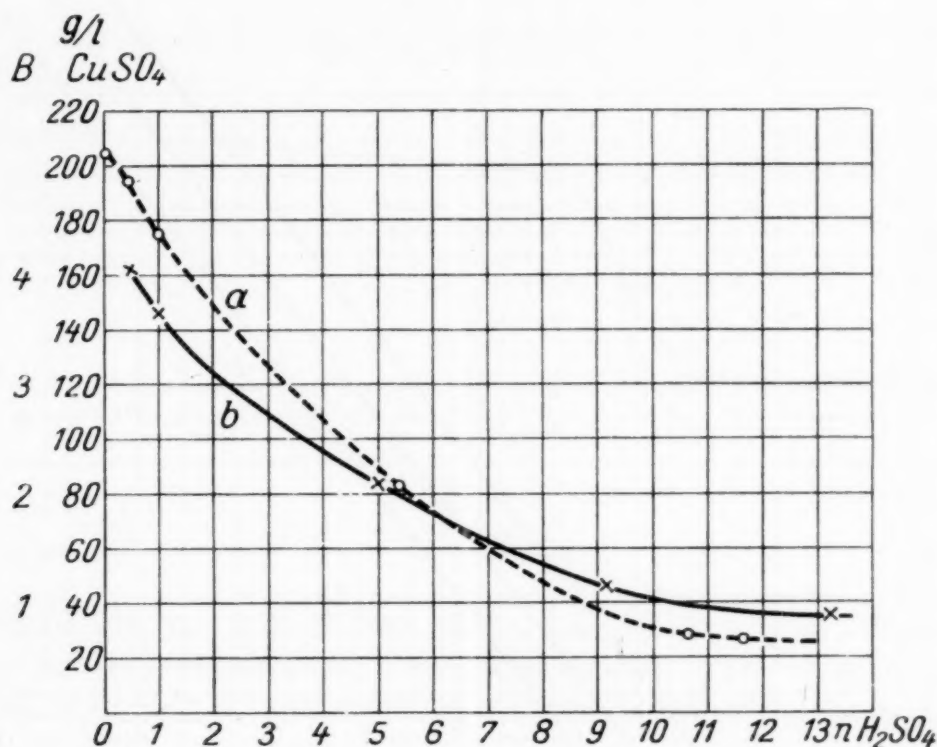


Fig. 7.

Der Temperatureinfluß wurde in 10 n. Schwefelsäure durch Messungen bei Temperaturen von 20, 30 und 40° C ermittelt. Die entsprechenden Kurven sind auf Kurvenblatt Fig. 8 wiedergegeben. Die Resultate sind in Tabelle 6 enthalten. Logarithmus B ergibt, mit der Zeit aufgetragen, eine Gerade (Fig. 9).

Tabelle 6.

10 n. H_2SO_4 (9·1437 n.)	B	n
20° C	1·16	1·31
30° C	1·72	1·28
40° C	2·51	1·28

Der Temperaturkoeffizient nach van't Hoff ergibt sich zu rund 1·5, also niedriger wie beim Eisen in Schwefelsäure, doch sind die Zahlen für Eisen und Kupfer nicht ganz vergleichbar, weil die Messungen am Eisen in n. Schwefelsäure, hier in 10 n. Schwefelsäure, ausgeführt sind.

Die Strom-Zeitkurven.

In der Arbeit mit Konopicky war die Berechnung einer Strom-Zeitkurve, welche in n. Schwefelsäure, mit Kupfer-

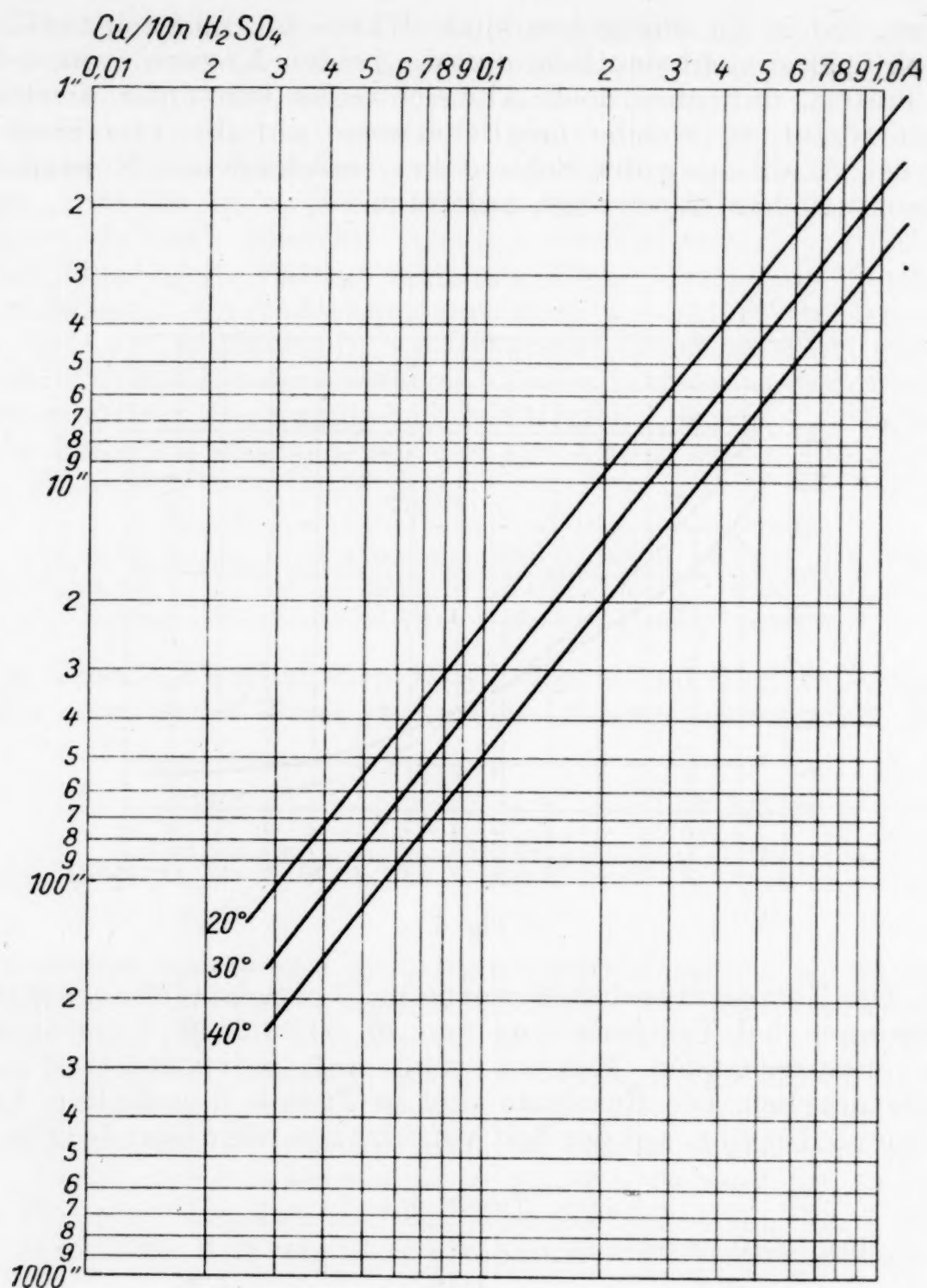


Fig. 8.

sulfat gesättigt, aufgenommen war, durchgeführt worden. Obwohl die Gültigkeit der Beziehung Anfangsstromstärke—Passi-

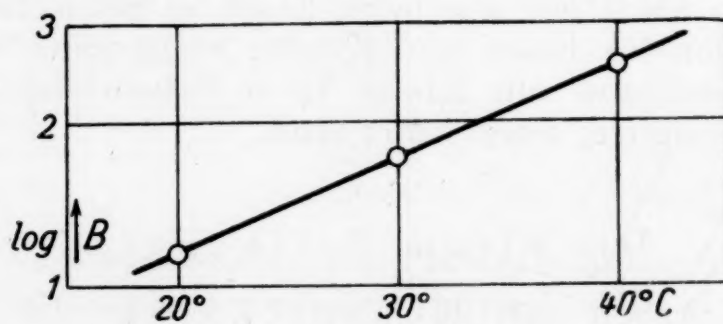


Fig. 9.

vierungszeit bei den verschiedensten Konzentrationen dafür spricht, daß auch die Gleichung für die Strom-Zeitkurve gültig ist, hielten wir es doch nicht für überflüssig, noch einige Kurven bei verschiedener Konzentration aufzunehmen und der Durchrechnung zu unterziehen. Fig. 10 zeigt eine Kurve in reiner

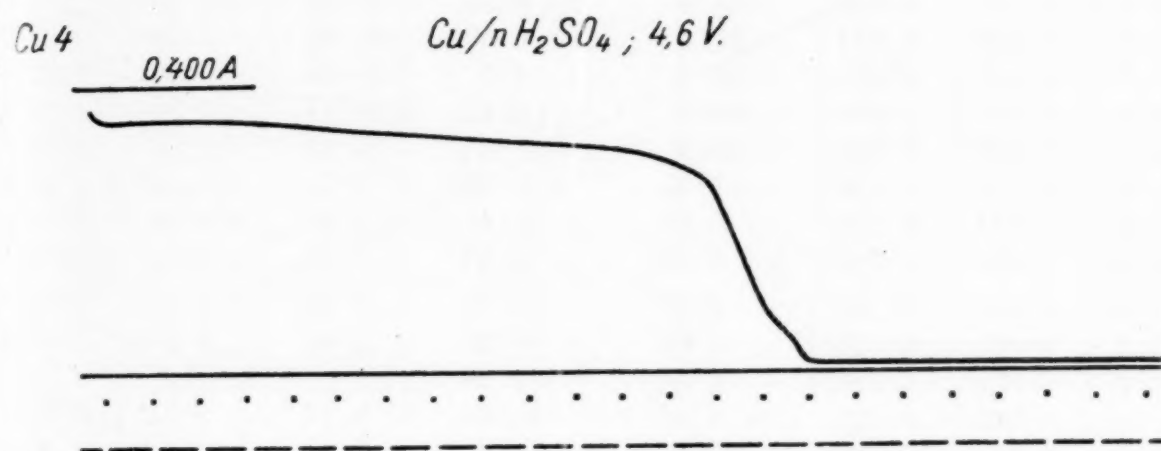


Fig. 10.

n. Schwefelsäure, wie schon oben ausgeführt. Es überlagert sich in n. Schwefelsäure die Bedeckung mit Kupfersulfat-5-Hydrat mit der Umwandlung dieser Restbedeckung in eine wahrscheinlich basischere Schicht. Dies drückt sich deutlich in dem Aussehen der Strom-Zeitkurve aus, welche bei der Berechnung große Unregelmäßigkeiten gibt, die wir infolgedessen nicht mitteilen. Dagegen ergeben sich bei Verwendung von n. Schwefelsäure, mit Kupfervitriol gesättigt, vollständig normal verlaufende Kurven, weil hier diese Umwandlung unterdrückt wird. Ein Beispiel ist der Verlauf der Kurve in Fig. 11, für welche sich die Kurvenberechnung folgendermaßen

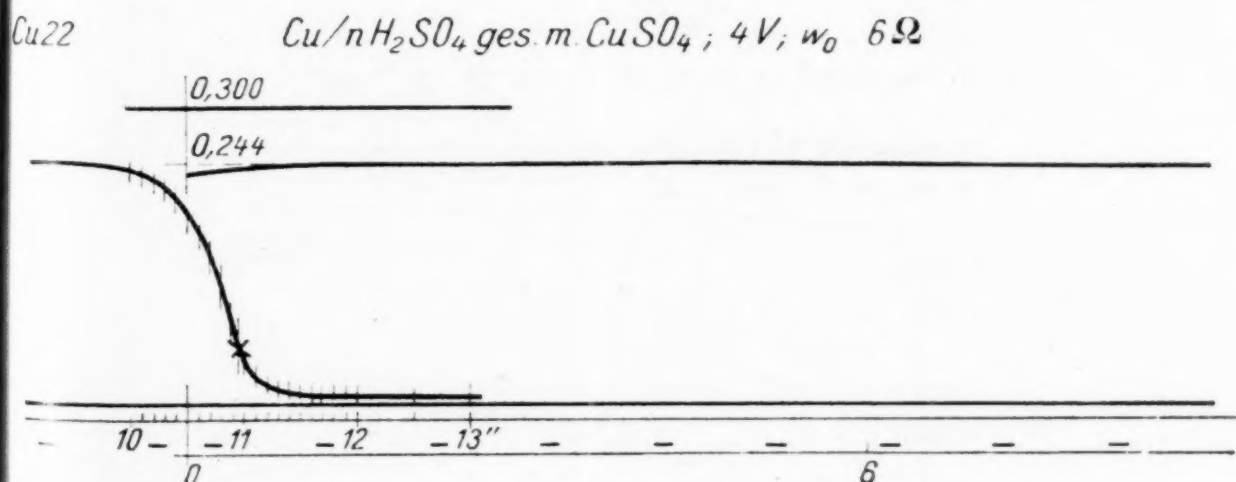


Fig. 11.

ergibt (Tabelle 7, Fig. 12).

Tabelle 7.

Kurvenrechnung Cu 22 (n. H₂SO₄ ges. m. CuSO₄). $i_0 = 0.244 \text{ A}; 4 \text{ Volt}; w_0 = 6 \Omega; F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2.$

t'	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
10.2	0.223	0.021	-48.8	- 9.65	-58.45	+0.76	0.0130
10.3	0.217	0.027	-37.0	- 8.54	-45.54	+0.66	0.0145
10.4	0.203	0.041	-24.4	- 6.56	-30.96	+0.56	0.0181
10.5	0.183	0.061	-16.4	- 4.5	-20.90	+0.46	0.0221
10.6	0.167	0.077	-13.0	- 3.17	-16.17	+0.36	0.0223
10.7	0.146	0.098	-10.2	- 1.63	-11.83	+0.26	0.0219
10.8	0.118	0.136	- 7.35	+ 0.57	- 6.78	+0.16	0.0236
10.9	0.074	0.170	- 5.87	+ 3.41	- 2.46	+0.06	0.0243
10.95	0.055	0.189	- 5.29	+ 5.05	- 0.24	+0.01 ₇	0.0292
11.0	0.042	0.202	- 4.95	+ 6.44	+ 1.49	-0.04 ₃	0.0289
11.1	0.029	0.215	- 4.65	+ 8.25	+ 3.60	-0.14	0.0389
11.2	0.021	0.223	- 4.48	+ 9.68	+ 5.20	-0.24	0.0462
11.3	0.016	0.228	- 4.38	+10.85	+ 6.47	-0.34	0.0526
11.4	0.014	0.229	- 4.35	+11.3	+ 6.95	-0.44	0.0633

 $C = 10.95; (i = 0.050)$ i^2 -Auswertung.

t	i	i^2	i^{-2}
11.0	0.042	0.001765	567
11.2	0.0206	0.000426	2350
11.4	0.0145	0.000210	4670
11.6	0.0114	0.000131	7500
11.8	0.0106	0.000112	8940
12.0	0.0100	0.000100	10000
12.5	0.0078	0.000061	16400
13.0	0.0072	0.000052	19200

$$\alpha = \frac{10.96^2}{0.02} \cdot 0.293^2 \frac{55 \cdot 0.73}{6 \cdot 10^5} = 345 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\varepsilon = 10.96 \cdot 0.293 \cdot 55 \cdot 0.73 \cdot 10^{-5} = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

$$\sigma = \frac{125.6 \cdot 0.194}{1.29 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 1.13 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.050}{1.13} = 4.43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{10400} = 0.96 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{0.96 \cdot 10^{-4} \cdot 55 \cdot 0.73}{4.345 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{27.9 \cdot 10^{-8}} = 0.0528 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

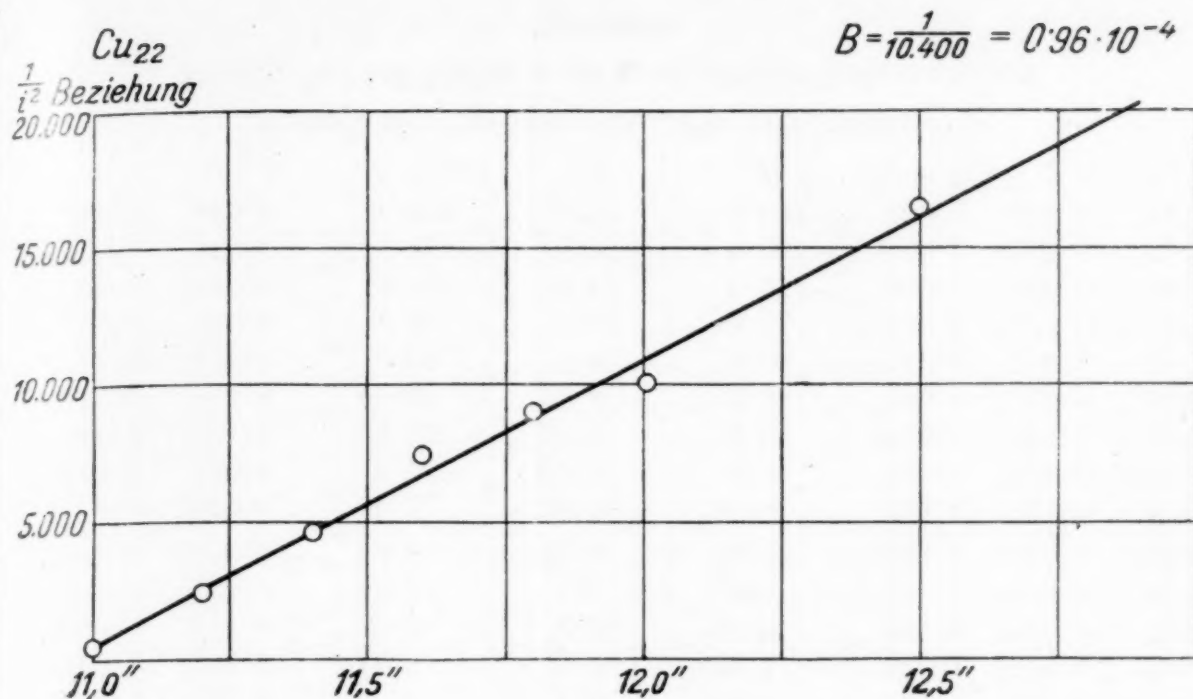


Fig. 12.

Die nächsten beiden Kurven (Fig. 13, Tabelle 8, und Fig. 14, Tabelle 9) sind in 5 n. Schwefelsäure, mit Kupfersulfat ge-

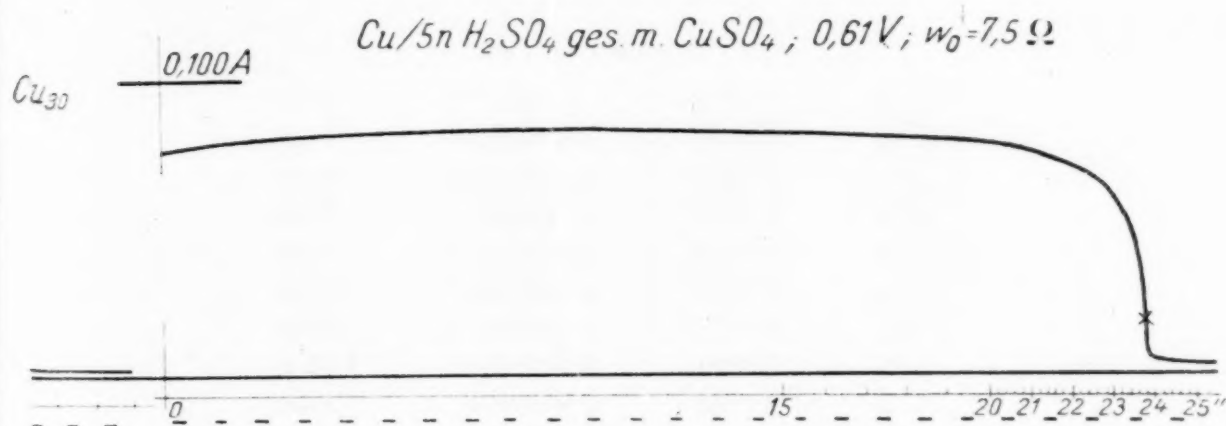


Fig. 13.

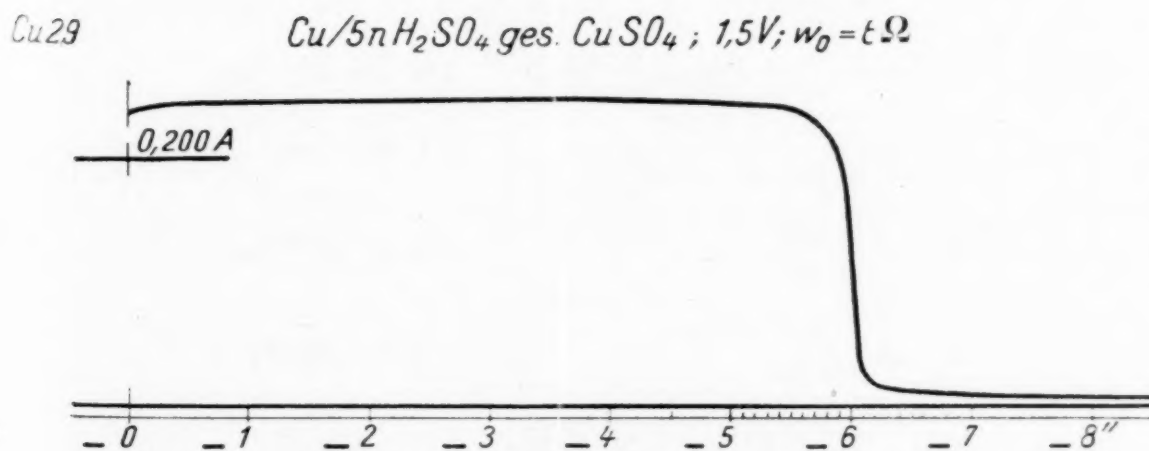


Fig. 14.

Tabelle 8.
Kurvenrechnung Cu 29 (5 n. H₂SO₄ ges. m. CuSO₄).
 $i_0 = 0.242 \text{ A}; 1.5 \text{ V}; w_0 = 6 \Omega, F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2$.

t''	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
4.5	0.239	0.003	-333.3	-18.8	-252.1	1.546	0.00613
5.0	0.237	0.005	-200.0	-16.6	-216.6	1.046	0.00481
5.5	0.233	0.009	-115.0	-14.0	-129.0	0.546	0.00423
5.6	0.229	0.013	-77.0	-12.3	-89.3	0.446	0.00498
5.7	0.222	0.020	-50.0	-10.3	-60.3	0.346	0.00575
5.8	0.211	0.031	-32.3	-8.25	-40.55	0.246	0.00606
5.9	0.188	0.054	-18.5	-5.35	-23.85	0.146	0.00613
5.95	0.168	0.074	-13.5	-3.50	-17.0	0.084	0.00494
6.0	0.118	0.124	-8.06	+0.25	-7.81	0.0463	0.00592
6.05	0.050	0.192	-5.26	+5.88	+0.62	-0.0037	0.00592
6.1	0.027	0.215	-4.65	+9.1	+4.45	-0.054	0.01213
6.2	0.019	0.223	-4.48	+10.8	+6.32	-0.154	0.0243
6.3	0.014	0.228	-4.39	+12.4	+8.01	-0.254	0.0317
6.4	0.012	0.230	-4.35	+13.1	+8.75	-0.354	0.0405
6.5	0.011	0.231	-4.33	+13.6	+9.27	-0.454	0.0491
7.0	0.009	0.233	-4.29	+14.55	+10.26	-0.954	0.0933
7.5	0.008	0.234	-4.27	+15.15	+10.88	-1.454	0.1333
8.0	0.007	0.235	-4.26	+15.8	+11.54	-1.554	0.135

$$C = 6.046_3'' \text{ (} i = 0.055 \text{)}; A = 0.0055.$$

i^2 -Auswertung.

Zeit	i	i^2	i^{-2}
6.0	0.118	0.013900	72
6.1	0.027	0.000729	1370
6.2	0.019	0.000361	2770
6.3	0.014	0.000196	5100
6.4	0.012	0.000144	6950
6.5	0.011	0.000121	8350
7.0	0.009	0.000081	12300
7.5	0.008	0.000064	15600
8.0	0.007	0.000049	20400

$$\alpha = \frac{6.05^2}{0.0055} \cdot 0.290^2 \cdot \frac{55.0 \cdot 73}{6 \cdot 10^5} = 373 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$z = 6.05 \cdot 0.290 \cdot 55.0 \cdot 73 \cdot 10^{-5} = 0.705 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{125.6 \cdot 0.187}{0.705 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 1.99 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.055}{1.99} = 2.77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{13000} = 0.77 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{0.77 \cdot 10^{-4} \cdot 55.0 \cdot 73}{1.5 \cdot 373 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{55 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 0.0744 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

Tabelle 9.

Kurvenrechnung Cu 30 (5 n. H₂SO₄, ges. m. CuSO₄).

$$i_0 = 0.082 \text{ A}; 0.61 \text{ V}; W_0 = 6 \Omega; F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2.$$

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> ₀ − <i>i</i>	<i>H</i>	<i>L</i>	<i>H</i> + <i>L</i>	<i>C</i> − <i>t</i>	<i>A</i>
20.0	0.077	0.005	−200.0	−33.4	−233.4	+3.76	0.0161
21.0	0.0742	0.0078	−128.2	−27.5	−155.7	+2.76	0.0178
22.0	0.070	0.012	− 83.3	−21.5	−104.8	+1.76	0.0167
22.2	0.0683	0.0137	− 73.0	−19.6	− 92.6	+1.56	0.0169
22.6	0.0657	0.0163	− 61.4	−17.0	− 78.4	+1.16	0.0148
23.0	0.0612	0.0208	− 48.2	−13.2	− 61.4	+0.76	0.0124
23.2	0.0575	0.0245	− 40.8	−10.4	− 51.2	+0.56	0.0109
23.4	0.0478	0.0342	− 29.3	− 4.1	− 33.4	+0.36	0.0108
23.6	0.038	0.044	− 22.7	+ 1.73	− 20.97	+0.16	0.0076
23.7	0.029	0.053	− 18.9	+ 7.37	− 11.53	+0.06	0.0052
23.8	0.0116	0.0704	− 14.2	+22.0	+ 7.8	−0.04	0.0051
24.0	0.0065	0.0755	− 13.25	+29.8	+ 16.55	−0.24	0.0145
24.2	0.0059	0.0761	− 13.14	+31.2	+ 18.06	−0.44	0.0244
24.6	0.005	0.077	− 13.0	+33.4	+ 20.4	−0.84	0.0412
25.0	0.0046	0.0774	− 12.9	+34.4	+ 21.5	−1.24	0.0576

$$C = 23.76 \text{ (} i = 0.018_6 \text{)}.$$

*i*²-Auswertung.

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> ²	<i>i</i> ^{−2}
23.8	0.0116	0.000134	7470
24.0	0.0065	0.0000422	23700
24.2	0.0059	0.0000348	28700
24.6	0.0050	0.0000250	40000
25.0	0.0046	0.0000215	46500
26.0	0.0037	0.0000137	73000
27.0	0.0031	0.0000096	104000

$$\alpha = \frac{23.76^2}{0.01} \cdot 0.097^2 \cdot \frac{55.0 \cdot 73}{6 \cdot 10^5} = 355 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\beta = 23.76 \cdot 0.097 \cdot 55.0 \cdot 73 \cdot 10^{-5} = 0.927 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{125.6 \cdot 0.064}{0.927 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.52 \text{ A/cm}^2$$

$$F'_0 = \frac{0.018}{0.52} = 3.46 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{41000} = 0.244 \cdot 10^{-4}$$

$$F''_0 = \sqrt{\frac{0.244 \cdot 10^{-4} \cdot 55.0 \cdot 73}{0.61 \cdot 355 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{45 \cdot 3 \cdot 10^{-8}} = 0.0674 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

sättigt, bei zwei sehr verschiedenen Stromdichten aufgenommen. Auch in 5 n. Schwefelsäure nicht gesättigt (Fig. 15, Tabelle 10), erhält man einen ähnlichen Verlauf. Wie man sieht,

Tabelle 10.

Kurvenrechnung Cu 19 (5 n. H₂SO₄).
 $i_0 = 0.377; 2.7 V; w_0 = 7 \Omega; F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2.$

t''	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
6.0	0.363	0.014	-71.4	-8.6	-80.0	0.564	0.00706
6.1	0.357	0.020	-50.0	-7.63	-57.63	0.464	0.00806
6.2	0.350	0.027	-37.1	-6.77	-43.87	0.364	0.00830
6.3	0.332	0.045	-22.2	-5.3	-27.50	0.264	0.00959
6.4	0.297	0.080	-12.5	-3.48	-15.98	0.164	0.01025
6.45	0.278	0.099	-10.01	-2.74	-12.75	0.114	0.00896
6.5	0.167	0.210	-4.77	+0.61	-4.16	0.064	0.0154
6.55	0.093	0.284	-3.52	+2.95	-0.57	0.014	0.0245
6.6	0.0564	0.3206	-3.12	+4.6	+1.48	-0.036	0.0243
6.7	0.038	0.339	-2.95	+5.8	+2.85	-0.136	0.0278
6.8	0.0296	0.3474	-2.88	+6.52	+3.64	-0.236	0.065
6.9	0.025	0.352	-2.84	+7.0	+4.16	-0.336	0.0807
7.0	0.0217	0.3553	-2.82	+7.4	+4.58	-0.436	0.0953
7.5	0.0139	0.3631	-2.76	+8.52	+5.76	-0.936	0.162
8.0	0.0116	0.3654	-2.73	+9.15	+6.42	-1.436	0.223
8.5	0.0092	0.3678	-2.72	+9.77	+7.05	-1.936	0.275

$C = 6.56_4 \text{ (} i = 0.083 A \text{)}.$

i^2 -Auswertung.

t	i	i^2	i^{-2}
6.6	0.0564	0.003680	272
6.7	0.0380	0.001442	693
6.8	0.0296	0.000875	1145
6.9	0.0250	0.000625	1603
7.0	0.0217	0.000470	2130
7.5	0.0139	0.000193	5180
8.0	0.0116	0.000134	7450
8.5	0.0092	0.000085	11800

$\alpha = \frac{6.56^2 \cdot 0.452^2 \cdot 55 \cdot 0.73}{0.011 \cdot 7 \cdot 10^5} = 460 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$

$z = 6.56 \cdot 0.452 \cdot 55 \cdot 0.73 \cdot 10^{-5} = 1.19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

$\sigma = \frac{125 \cdot 7 \cdot 0.29^4}{1.19 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 2.16 \text{ A/cm}^2$

$F_0' = \frac{0.083}{2.16} = 3.83 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

$B = \frac{1}{5350} = 1.87 \cdot 10^{-4}$

$F_0'' = \sqrt{\frac{1.87 \cdot 10^{-4} \cdot 55 \cdot 0.73}{2 \cdot 7 \cdot 460 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{0.606 \cdot 10^{-6}} = 0.0779 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

stimmen die Bedeckungsgesetze in allen Fällen ziemlich überein. In der nächsten Tabelle (11) sind die wichtigsten Konstantenwerte sowie die daraus errechneten Zahlen der Leit-

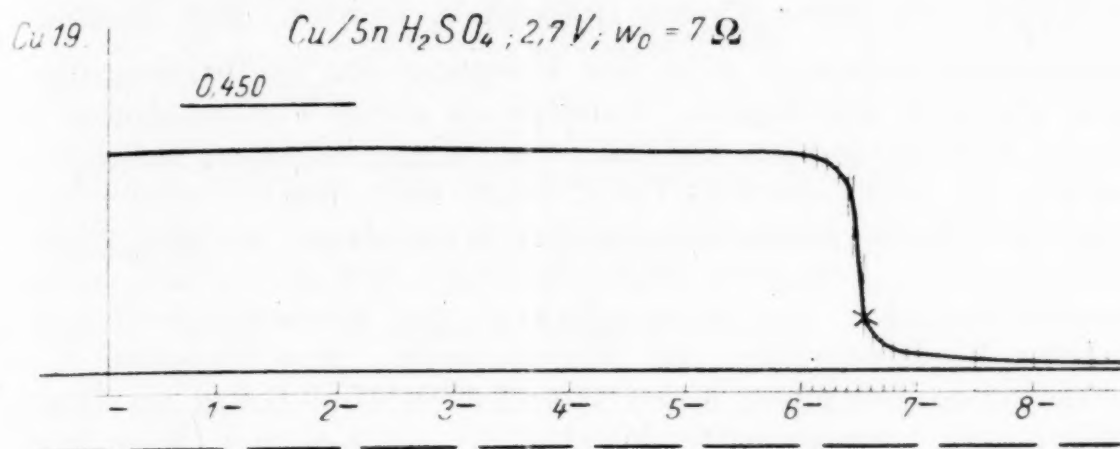


Fig. 15.

Tabelle 11.

Kurve	A	α	β	F_0'	F_0''
Cu 22	0.02	$345 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \cdot 10^{-2}$	$0.053 \cdot 10^{-2}$
Cu 29	0.0055	$373 \cdot 10^{-4}$	$0.705 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-2}$	$0.074 \cdot 10^{-2}$
Cu 30	0.01	$355 \cdot 10^{-4}$	$0.927 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$0.067 \cdot 10^{-2}$
Cu 19	0.011	$460 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$	$0.074 \cdot 10^{-2}$

fähigkeit zusammengestellt. Die Leitfähigkeit ergibt sich überall in der Größenordnung der gesättigten Kupfervitriollösung, ist aber merkwürdigerweise durchgehend etwas kleiner. Eine merkwürdige Diskrepanz, welche vorläufig schwer zu erklären ist, ergibt sich bei der Berechnung der freien Oberfläche nach der Flächen- und Tiefenbeziehung. Die bei Einsetzen des Tiefenwachstums sich berechnenden Werte sind um ungefähr 1 Zehnerpotenz kleiner als die aus dem Flächenbedeckungsgesetz sich berechnenden. Es mag dies mit der immerhin großen Löslichkeit der, die Bedeckung bildenden Schicht zusammenhängen, was bewirken kann, daß sich im Übergangsgebiet die Geltungsbereiche der beiden Gleichungen schon übereinander lagern, wie dies ja auch aus dem Ansteigen der Konstanten A zu sehen ist. Die Aufklärung dieser Frage hoffen wir durch genauere Messungen noch bringen zu können. Aus allen Messungen ergibt sich jedenfalls, daß Kupfer in Schwefelsäure in dem untersuchten Strom-Spannungsgebiet nur Erscheinungen von Bedeckungspassivität zeigt und daß die für diesen Fall aufgestellten Gleichungen sich in vollem Umfang bestätigt haben.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde das anodische Verhalten einer geschützten Kupferelektrode gegen Schwefelsäure bei

Variation der Konzentration, des Sättigungszustandes von Kupfersulfat und der Temperatur nach verschiedenen Methoden untersucht. Es ergab sich, daß die Beziehung für den Zusammenhang von Anfangsstromstärke und Passivierungszeit $t = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^n$ in allen Fällen Gültigkeit besitzt. Bei niedrigen Säurekonzentrationen wird der Vorgang der Bedeckung durch einen zweiten überlagert, welcher in einer Umwandlung der primär sich bildenden Schicht von Kupfersulfat-Pentahydrat besteht. In polarisiertem Licht zeigt sich dies in einer Änderung von stark doppelbrechenden Kristallen, welche diskret nebeneinander gelagert sind, in eine weniger stark polarisierende Schicht. Die Abhängigkeit der Konstanten B und n von der Konzentration der Säure zeigte, von kleinster Konzentration angefangen, einen steten fallenden Gang im Gegensatz zu dem ausgeprägten Maximum, welches sich beim Eisen ergab. Die Abnahme von B geht symbat mit der Löslichkeit des Kupfersulfats in der betreffenden Säure, weicht aber von strenger Proportionalität ab. Der Temperatureinfluß in reiner 10 n. Schwefelsäure (Temperaturkoeffizient nach van't Hoff 1.5) war kleiner als der auf Eisen in n. Schwefelsäure, was wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit des Kupfersulfats in der betreffenden Säure zurückzuführen ist.

Die Berechnung der Strom-Zeitkurve nach dem Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz ergab Konstanten, welche das Vorliegen von Bedeckungspassivität beweisen. Die Untersuchungen bestätigen also die Gültigkeit der Gesetze der Bedeckungspassivität bei Kupfer in Schwefelsäure in recht weitem Umfang.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VIII

Über das anodische Verhalten von Zink in schwefelsauren Elektrolyten

Von

Wolf J. Müller und Ludwig Holleck

Aus dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 15 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In einer früheren Arbeit des einen von uns¹ waren Beobachtungen über die Passivität der Zinkanoden mitgeteilt worden. Es war dort gezeigt, daß das Zink in sauren Elektrolyten sich vollständig normal verhält, daß aber Passivitätserscheinungen (anormale Polarisierung) eintreten, wenn neutrale oder schwach alkalische Elektrolyte zur Anwendung kamen. Durch spätere Beobachtungen am Thallium² war es wahrscheinlich geworden, daß diese Erscheinungen primär durch eine Bedeckung der Zinkanode mit schwer löslichen Salzen hervorgerufen werden.

Bei Anwendung einer geschützten Elektrode zeigt das Zink, wie in der Arbeit mit Löwy³ kurz mitgeteilt, auch in sauren Lösungen typische Passivitätserscheinungen, deren Studium und Aufklärung der Zweck vorliegender Arbeit ist.

Für die Untersuchung von Passivitätserscheinungen nach den kinetischen, in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden kommen hauptsächlich diejenigen Beziehungen zur Anwendung, welche sich theoretisch für die anodische Bedeckung eines Metalls in vielen Fällen als gültig erwiesen haben. Es sind dies

1. das Zeitgesetz der Flächenbedeckung:

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right]$$

$$\text{wo } C = \frac{s}{k(1-u)} \frac{\partial F_0}{i_0} \text{ und } A = \frac{s \partial^2}{\alpha k(1-u) w_0} \text{ ist;}$$

¹ W. J. Müller, Über das anodische Verhalten von Zink und Mangan, Z. Elektrochem. 11, 1905, S. 755 ff.

² W. J. Müller, Über das elektromotorische Verhalten des Thalliums als Anode, Z. physikal. Chem. 69, 1909, S. 460.

³ W. J. Müller u. O. Löwy, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 47.

2. Das Zeitgesetz der Tiefenbedeckung:

$$t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right).$$

3. Die Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit, welche die zahlenmäßige Bestimmung der passivierenden Eigenschaften eines Elektrolyten ermöglicht:

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^n.$$

Die qualitative Beobachtung des Verhaltens der geschützten Zinkanode in n. Schwefelsäure ergab folgendes: Wird eine normal abgeschliffene Zinkanode von 1 cm^2 Fläche, welche in bekannter Weise durch einen überzogenen Gummischlauch geschützt ist, in n. Schwefelsäure mit einer Stromdichte von etwa 0.5 A anodisch polarisiert, so beobachtet

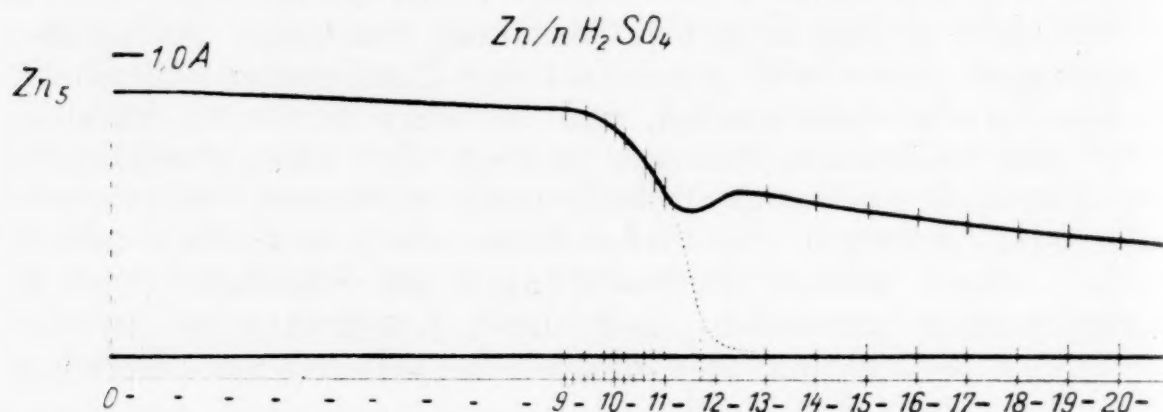


Fig. 1.

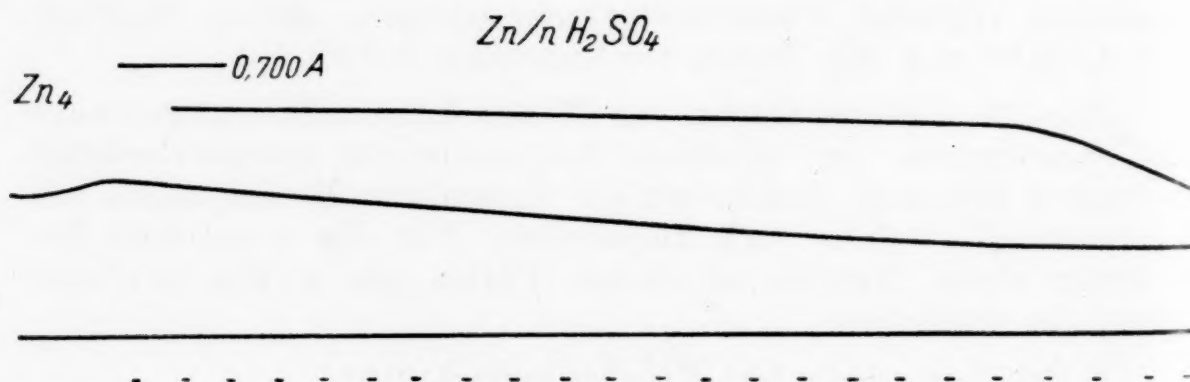


Fig. 2.

man, daß die anfänglich diffus reflektierende Elektrode nach einigen Sekunden — die Zeit hängt von der angewandten Stromdichte ab — plötzlich blank wie Quecksilber wird. Gleich darauf bemerkt man, daß vom Rand nach der Mitte zu die Oberfläche der Elektrode trüb wird. Das Blankwerden der Elektrode ist von einem starken Abfall der Stromstärke begleitet, diese steigt beim Trübwerden wieder an, um dann langsam wieder abzufallen. Dieses Verhalten in normaler Säure ist in Fig. 1 und 2, welche oszillographisch aufgenom-

mene Strom-Zeitkurven in normaler Schwefelsäure darstellen, wiedergegeben. Wird die Konzentration der Säure gesteigert, z. B. auf 5 n., erhält man Strom-Zeitkurven, in welchen der schnelle Abfall wesentlich ausgeprägter ist, und wo der

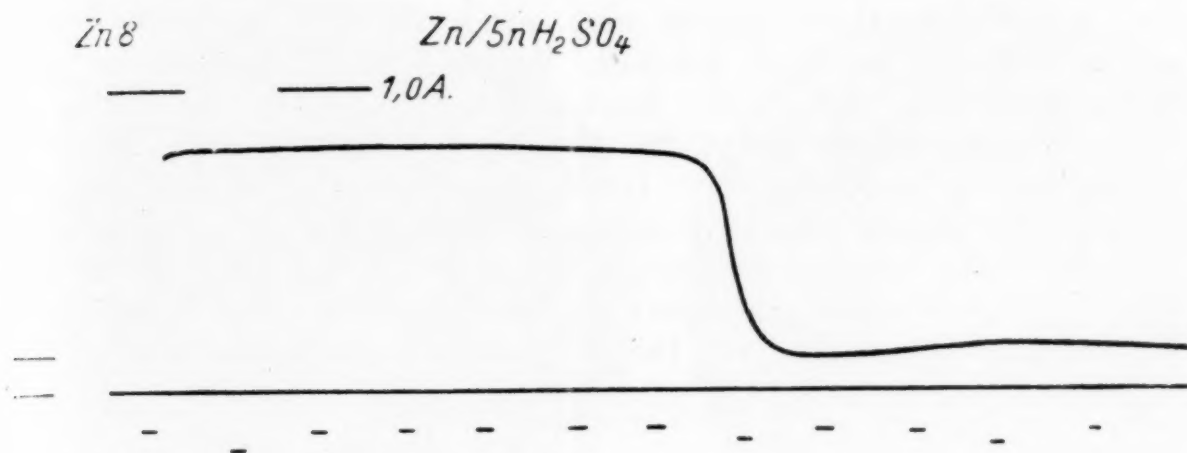


Fig. 3.

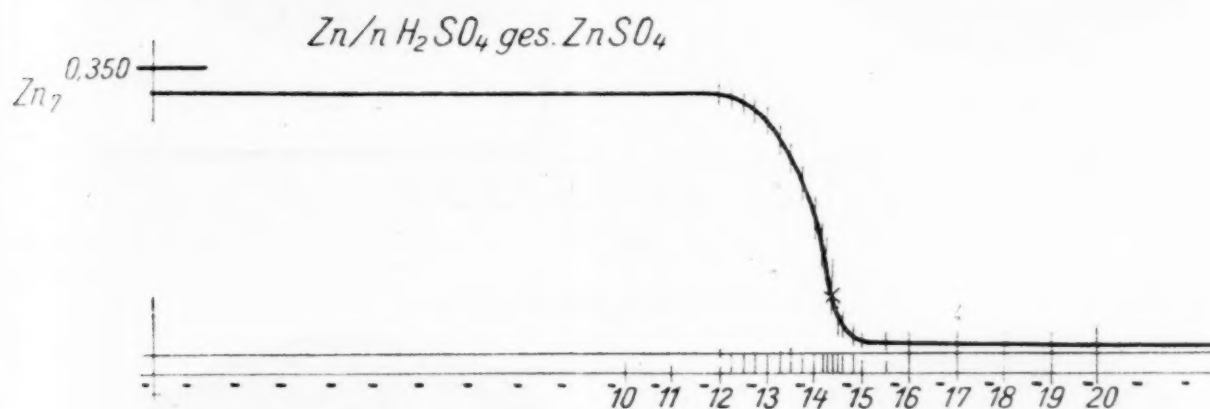


Fig. 4.

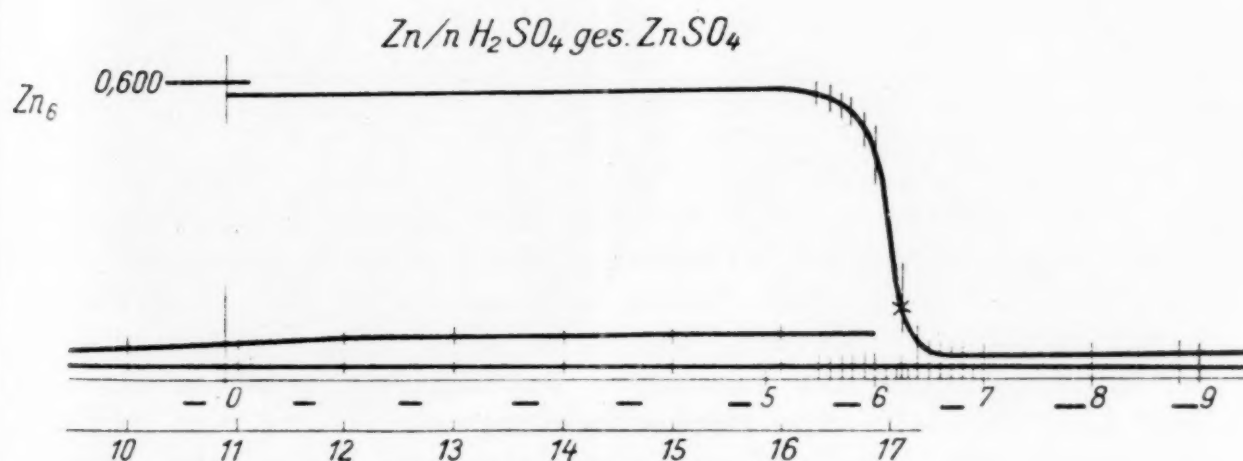


Fig. 5.

Wiederanstieg erstens nicht auf so hohe Stromstärken und zweitens wesentlich langsamer erfolgt. (Fig. 3.) Auch hier sind die optischen Erscheinungen dieselben. Beim schnellen Abfall ist die Elektrode blank wie Quecksilber, beim Wiederanstieg tritt vom Rande aus Trübung ein.

Verwendet man als Elektrolyt n. Schwefelsäure, die mit Zinksulfat gesättigt ist (Fig. 4 und 5), so wird bei gleicher Stromdichte die Zeit bis zum schnellen Abfall wesentlich kürzer. Der Wiederanstieg, welcher mit denselben optischen Erscheinungen nur im schwächeren Maße verbunden ist, tritt wesentlich später ein, auch ist die erreichte Endstromstärke wesentlich kleiner. Werden die Versuche in 5 n. Schwefelsäure, die mit Zinksulfat gesättigt ist (Fig. 6 und 7), ausgeführt, bleibt die Elektrode blank, die zweite Umwandlung tritt nicht ein. Gasentwicklung wurde bei diesen Versuchen kaum beobachtet. In manchen Fällen zeigten sich am Ende des Blankwerdens in der Mitte der Elektrode einige kleine Gasbläschen, welche wahrscheinlich aus Wasserstoff bestanden, der durch die Bedeckung weggeschoben war.

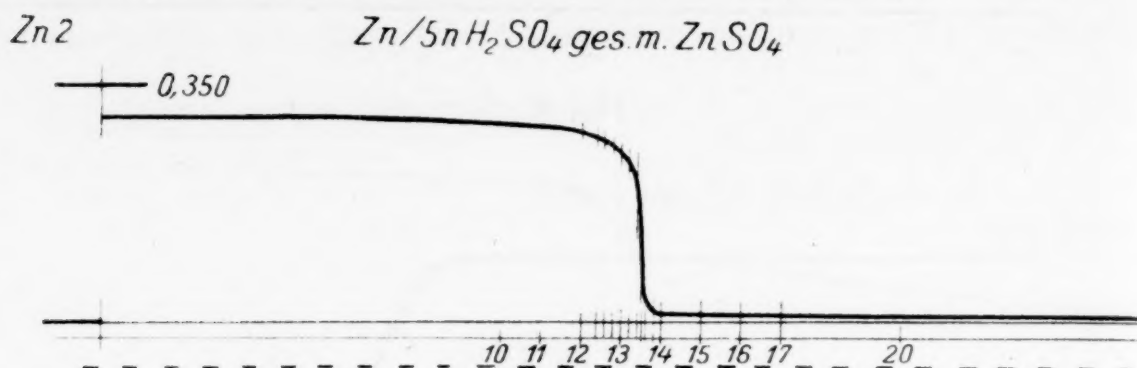


Fig. 6.

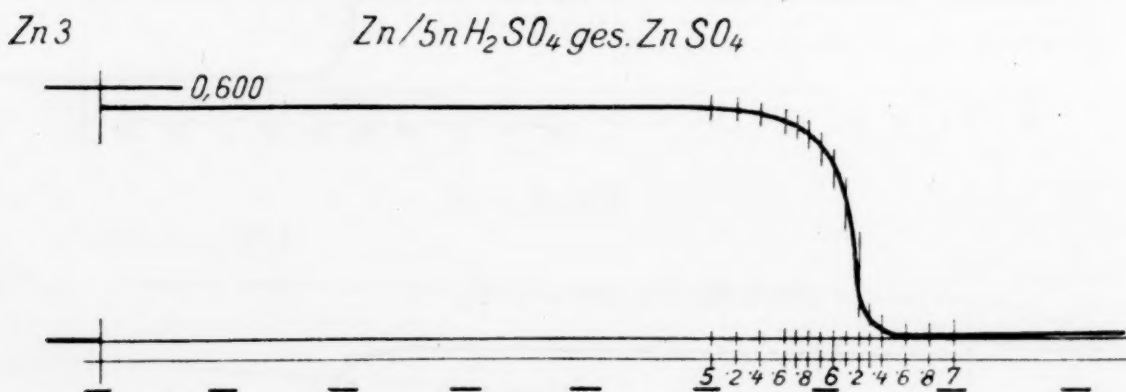


Fig. 7.

Das qualitative Bild, welches diese Passivierungserscheinung zeigt, entspricht vollständig den Erscheinungen, die wir beim Kupfer beobachtet haben und welche in der vorherigen Arbeit mitgeteilt wurden, nur sind hier diese Vorgänge bei der Farblosigkeit der Lösungen leichter zu beobachten; es liegt hier ebenfalls eine Deckschichtenpassivierung vor, welche nur durch die Umwandlung der primären Bedeckung modifiziert wird.

Optische Feststellung an der Natur der Deckschichten.

Bei Eisen und Kupfer hat es sich gezeigt, daß die normale primär entstehende Deckschicht dem normalen Hydrat



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

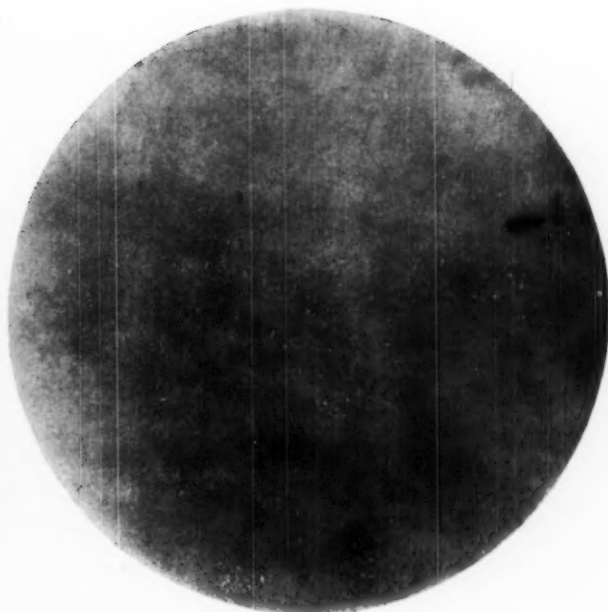


Fig. 11.

C
 I
 S
 U
 I
 V
 U
 F
 I
 L
 d
 g
 s
 d
 p
 s
 t
 h
 a
 R
 ic
 g
 e
 n
 b
 Z

ze
st
ze
tr
be
de
au
si
St
Pa
et
Fi
be
St
ma
an
Ku
Sy
ter
sto

der betreffenden Sulfate entspricht, was sich einmal aus der nach Strom-Zeitkurven berechneten Leitfähigkeit in der Deckschicht ergab, und was anderseits durch mikroskopische Untersuchungen in polarisiertem Licht bestätigt werden konnte. Auch beim Zink ergab sich, wie nachstehend gezeigt werden wird, in Elektrolyten, in welchen eine nachträgliche Umwandlung der Bedeckung nicht mehr stattfindet, die Leitfähigkeit in den Poren der Schicht in der Größenordnung der Leitfähigkeit einer gesättigten Zinksulfatlösung ($= 468 \cdot 10^{-4}$). Das Bedeckungsbild für diesen Fall wurde daher in einem derartigen Elektrolyten (5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt) aufgenommen. Das Bild der umgewandelten Deckschicht wurde in n. Schwefelsäure aufgenommen. Fig. 8 zeigt die Aufnahme der reinen Zinkoberfläche im auffallenden polarisierten Licht. Hier zeigt sich deutlich die Eigenpolarisation bei Reflektion des Lichtes an den verschieden gelagerten Zinkkristalliten. Fig. 9 zeigt das Bild der Bedeckung im hoch glänzenden Zustand; man sieht, daß diese Deckschicht aus sehr stark doppelbrechenden, nadelförmig ausgebildeten Kristallen besteht, welche mit den Kristallen des Zinkvitriols identisch sind. Fig. 10 zeigt solche Zinksulfatkristalle bei gleicher Vergrößerung, wie sie aus einer Zinksulfatlösung auf einem Objektglas auskristallisierten. Fig. 11 zeigt eine Aufnahme nach Umwandlung der Schicht in eine schwach diffus brechende Schicht, welche ebenfalls die Eigenpolarisation des Zinks vollständig bedeckt.

Die i_0/t - Kurven.

Der Feststellung von i_0/t -Kurven bei verschiedenen Konzentrationen von reiner Schwefelsäure standen folgende Umstände hindernd im Wege. Versuchte man die Passivierungszeit bei niedrigen Stromdichten und niedrigen Säurekonzentrationen festzustellen, so konnte man schon mit dem Auge bemerken, daß sich die erste Bedeckung und die Umwandlung der Schicht überlagern. Da die Umwandlung der Schicht, wie aus Fig. 1 hervorgeht, eine Steigerung der Stromstärke mit sich bringt, so wird durch die Überlagerung der Abfall der Stromstärke so schleppend, daß eine genaue Feststellung der Passivierungszeit unmöglich ist. Eine derartige Kurve bei etwas niedrigerer Stromstärke in n. Schwefelsäure ist in Fig. 2 dargestellt, doch verwischen sich die beiden Vorgänge bei noch niedrigeren Stromstärken weit mehr. Bei höheren Stromdichten kommt diese Erscheinung in Wegfall. Nimmt man als Passivierungszeit die Zeit an, welche bis zum Wiederanstieg verläuft, so erhält man in n. Schwefelsäure eine Kurve, die, in Fig. 12 (Tabelle 1) in doppelt-logarithmischem System dargestellt, eine Gerade ergibt. Bei höher konzentrierter Schwefelsäure tritt an der Elektrode so starke Wasserstoffentwicklung auf, daß bei niedrigen Stromdichten das Bild

vollständig vernichtet wird. Es lassen sich dagegen Kurven in konzentrierten Säuren aufnehmen, wenn man dieselben vorher mit Zinksulfat sättigt. Fig. 13 (Tabelle 2) und Fig. 14 (Tabelle 3) zeigen die entsprechenden Kurven für 1 n. Schwefel-

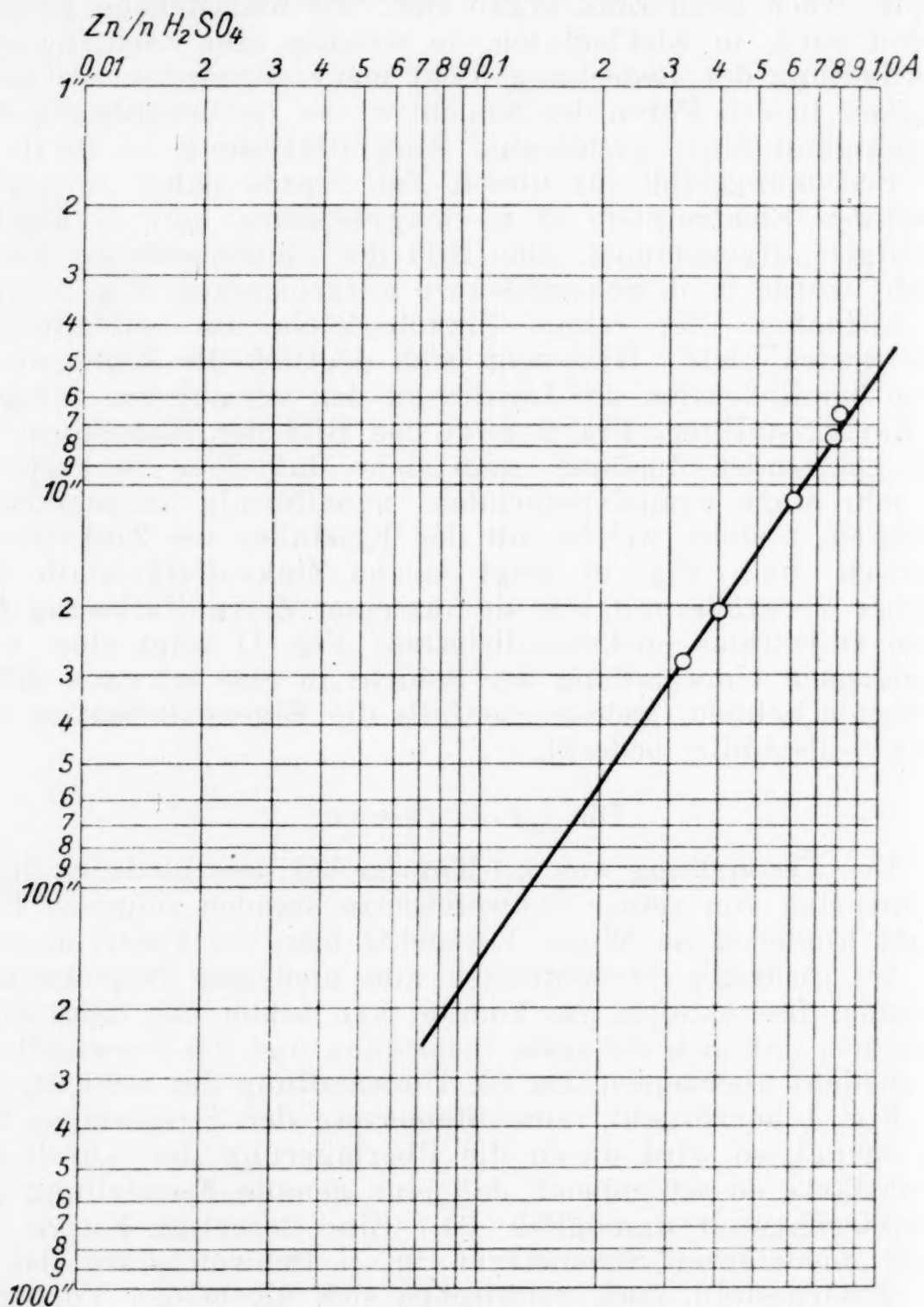


Fig. 12.

Tabelle 1.
 $Zn/n\ H_2SO_4$

ang. EMK.	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit	ang. EMK.	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
V	A/cm ²	Sek.	V	A/cm ²	Sek.
9.2	0.805	6.56	5	0.400	20.8
9	0.788	7.56	4	0.327	28.0
7	0.606	10.8			

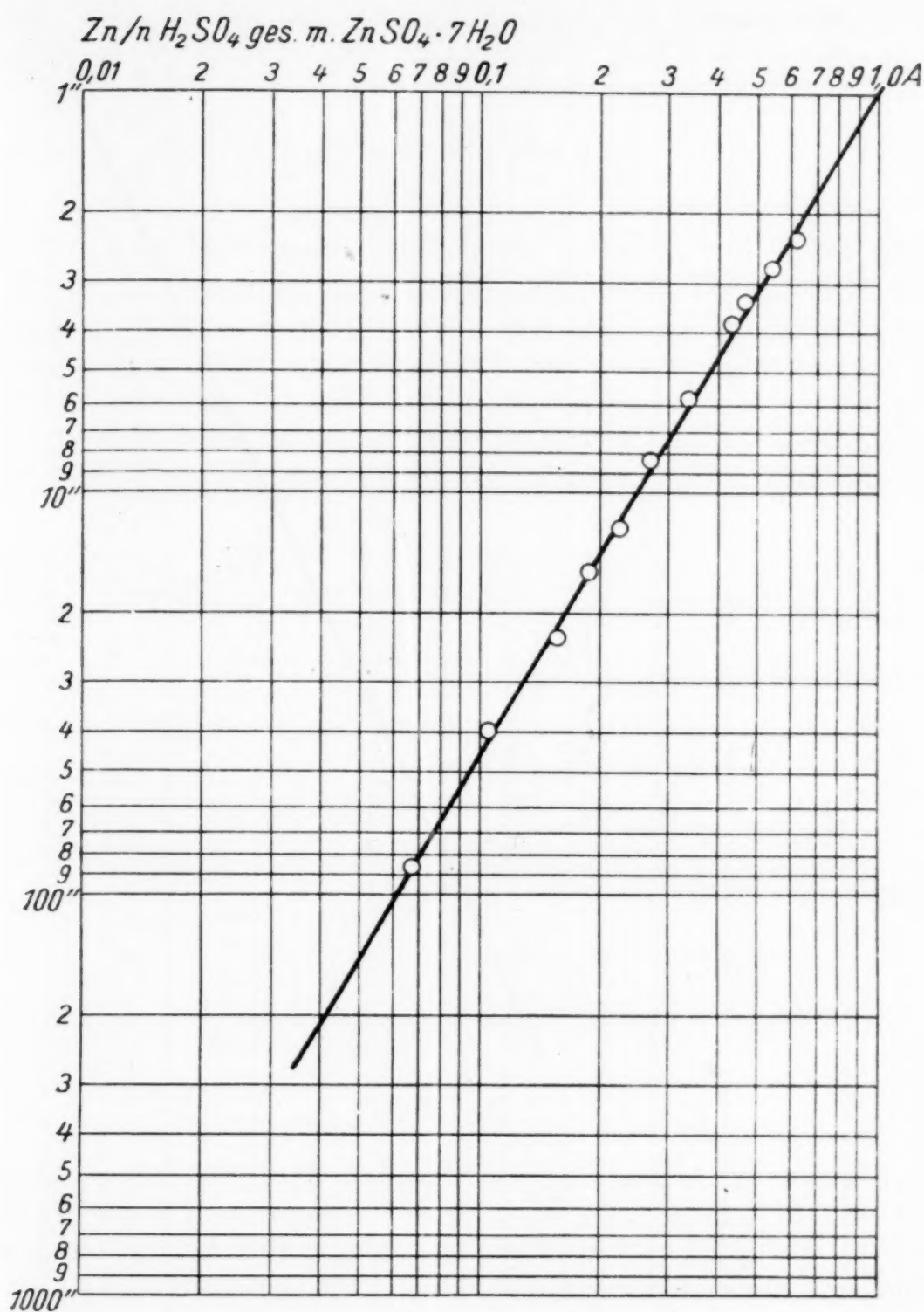


Fig. 13.

Tabelle 2.

$Zn/n.\ H_2SO_4\ ges.\ m.\ ZnSO_4 \cdot 7H_2O.$

ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm ²	Zeit Sek.	ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm ²	Zeit Sek.
15	0.617	2.33	7	0.270	8.4
13.5	0.542	2.77	6	0.224	12.2
12	0.466	3.38	5	0.188	15.9
10.8	0.436	3.86	4	0.154	23.2
10.8	0.436	3.85	2.5	0.104	39.9
9.8	0.394	4.68	1.5	0.067	88.2
8.5	0.333	5.85			

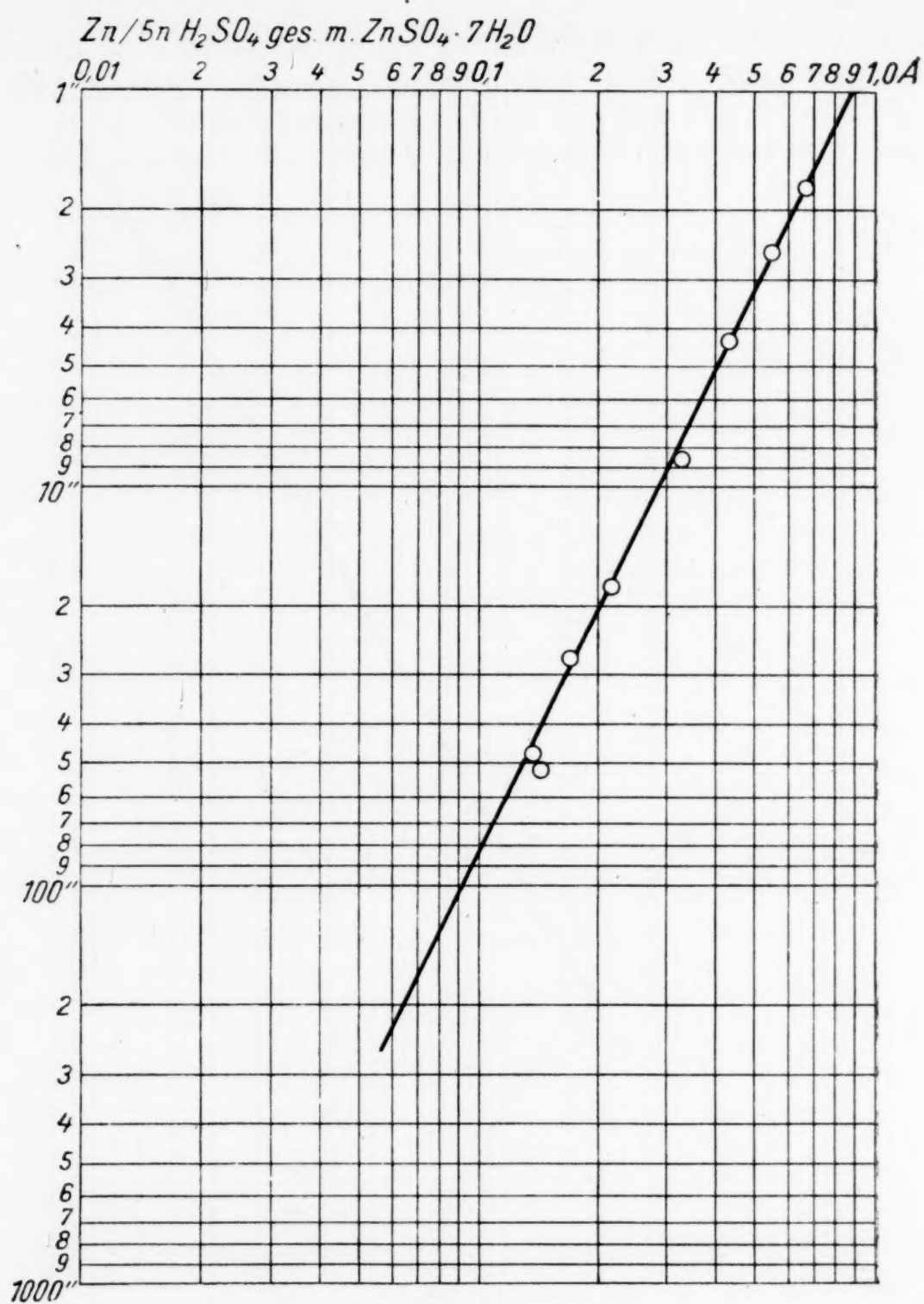


Fig. 14.

Tabelle 3.

$\text{Zn}/5\text{ n. H}_2\text{SO}_4 \text{ ges. m. ZnSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O.}$

ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm ²	Zeit Sek.
5.6	0.666	1.76
5	0.550	2.58
3.7	0.430	4.3
3	0.327	8.7
2	0.218	18.0
1.4	0.171	27.2
1	0.142	52.0
1	0.137	47.5

säure, mit Zinksulfat gesättigt, und 5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt. Die Gleichungen der Kurven lauten für 1 n. H_2SO_4 ges.:

$$\log t = -1.66 \log \frac{i_0}{F_0}$$

und für 5 n. H_2SO_4 ges.: $\log t_p = -0.1192 - 2.04 \log \frac{i_0}{F_0}$. Das Bild ist im großen Ganzen dasselbe, wie es für Eisen und Kupfer gefunden wurde. Durch Anwendung eines gesättigten Elektrolyten sinkt in n. Schwefelsäure die spezifische Passivierungszeit von 5.2 auf 1.0, was sich wie in den anderen Fällen daraus erklärt, daß bei Sättigung des Elektrolyten mit Zinksulfat die Zeit um die für die Ankonzentrierung des Zink-

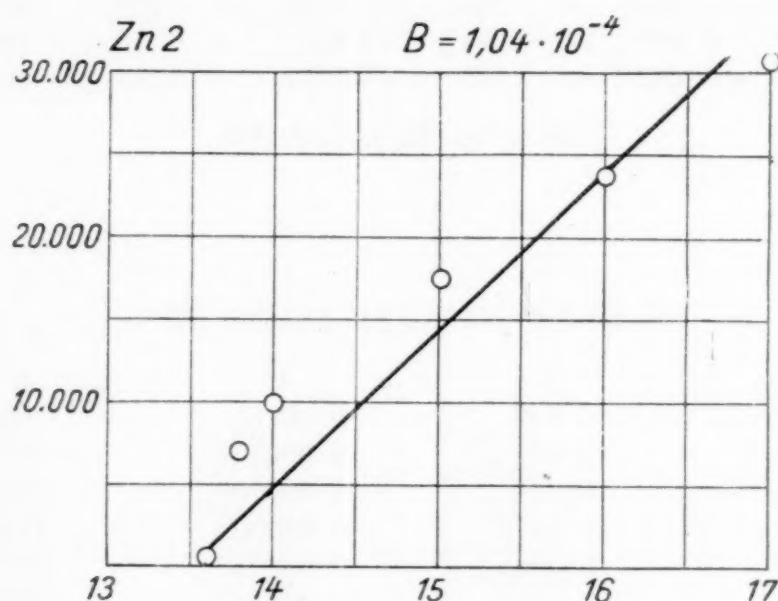


Fig. 15.

sulfats in der Schicht notwendige Zeit verkürzt wird. In den gesättigten Elektrolyten 1 und 5 n. ist die spezifische Passivierungszeit 1.0 Sekunden und 0.76 Sekunden also ziemlich gleich, allerdings ist der Exponent n verschieden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Elektrolyt	B	n
n. H_2SO_4	5.20	1.44
n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1.00	1.66
5 n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.76	2.04

Strom-Zeitkurven.

Nach den in dem vorherigen Abschnitt festgestellten Tatsachen war zu erwarten, daß die einfachste Strom-Zeitkurve sich in 5 n. Schwefelsäure, mit $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gesättigt, ergeben würde, weil hier nur eine einzige Art von Bedeckung, wo

Tabelle 5.

Kurvenrechnung Zn 2 (5 n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

$$i_0 = 0.303 \text{ A}; 1.6 \text{ V}; w_0 = 5 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
12.0	0.280	0.023	-43.5	-8.2	-51.7	+1.57	0.0304
12.2	0.278	0.025	-40.0	-7.9	-47.9	+1.37	0.0286
12.4	0.275	0.028	-35.7	-7.5	-43.3	+1.17	0.0270
12.6	0.270	0.033	-30.3	-6.94	-37.24	+0.97	0.0261
12.8	0.264	0.039	-25.6	-6.30	-31.90	+0.77	0.0241
13.0	0.256	0.047	-21.3	-5.54	-26.84	+0.57	0.0212
13.2	0.238	0.065	-15.4	-4.29	-19.69	+0.37	0.0188
13.4	0.198	0.105	-9.55	-1.94	-11.49	+0.17	0.0148
13.5	0.120	0.183	-5.43	+1.40	-4.03	+0.066	0.0164
13.6	0.043	0.260	-3.85	+5.93	+2.08	-0.034	0.0164
13.8	0.012	0.281	-3.56	+10.4	+6.84	-0.23	0.0336
14.0	0.010	0.293	-3.42	+11.2	+7.78	-0.43	0.0553

$$C = 13.56_6 \text{ (} i = 0.069 \text{)}.$$

 i^2 -Auswertung (s. Fig. 15).

t	i	i^2	i^{-2}
13.6	0.043	0.00185	540
13.8	0.012	0.000144	6930
14	0.010	0.000100	10000
15	0.0075	0.000056	17800
16	0.0065	0.000042	23700
17	0.0057	0.000032	30800

$$\alpha = \frac{13.6^2}{0.02} (0.303 \cdot 0.606)^2 \cdot 72 \cdot \frac{0.778}{5 \cdot 10^5} = 351 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\beta = 13.6 \cdot 0.184 \cdot 72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144.5 \cdot 0.234}{1.4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 1.22 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.069}{1.22} = 5.65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{9600} = 1.04 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{1.04 \cdot 10^{-4} \cdot 72 \cdot 0.778}{1.6 \cdot 351 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = 0.102 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

Tabelle 6.

Kurvenrechnung Zn 3 (5 n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

$$i_0 = 0.553 \text{ A}; 3 \text{ V}; w_0 = 4.5 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
0.304	0.538	0.015	-66.7	-6.44	-73.14	+0.81	0.0111
0.286	0.525	0.028	-35.7	-5.29	-40.99	+0.61	0.0149
0.270	0.510	0.043	-23.25	-4.46	-27.71	+0.51	0.0184
0.261	0.486	0.067	-14.9	-3.58	-18.48	+0.41	0.0222
0.241	0.456	0.097	-10.3	-2.80	-13.10	+0.31	0.0236
0.212	0.414	0.139	-7.2	-1.97	-9.17	+0.21	0.0229
0.188	0.346	0.207	-4.83	-0.92	-5.75	+0.11	0.0191
0.148	0.135	0.418	-2.39	+2.05	-0.34	+0.01 ₂₄	0.0365
0.164	0.0446	0.508 ₄	-1.97	+4.36	+2.39	-0.08 ₇₆	0.0366
0.164	0.0197	0.533 ₃	-1.88	+5.95	+4.07	-0.19	0.0467
0.336	0.0125	0.540 ₅	-1.85	+6.79	+4.94	-0.39	0.0785
0.553	0.0092	0.543 ₃	-1.84	+7.37	+5.53	-0.59	0.1063

$$C = 6.21_{24} \quad (i = 0.0944).$$

 i^2 -Auswertung (s. Fig. 16).

t	i	i^2	i^{-2}
6.1	0.346	0.1195	8
6.2	0.135	0.0182	55
6.3	0.0446	0.00201	496
6.4	0.0197	0.000388	2575
6.6	0.0125	0.000156	6400
6.8	0.0092	0.000084	11820

$$\alpha = \frac{6 \cdot 2^2}{0.02} (0.553 \cdot 0.6056)^2 \frac{0.778.72}{4.5 \cdot 10^5} = 268 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$z = 6 \cdot 2 \cdot 0.335.72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 4.5 \cdot 0.459}{1.16 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 2.56 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.094}{2.56} = 3.67 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{0.1}{2200} = 0.455 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{4.55 \cdot 10^{-5} \cdot 72 \cdot 0.778}{3.268 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = 0.056 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

keine Nachumwandlung mehr erfolgt, vorliegt. In Fig. 6 und 7 zeigten wir zwei solche Kurven.

Die Auswertung in Tabelle 5 und 6 zeigt eine genügende Konstanz der Werte von A und das schon früher beobachtete Ansteigen nach dem Wendepunkt, welches wie in anderen Fällen auf das Einsetzen des Tiefenbedeckungsgesetzes zurückzuführen ist. Daß dies hier wirklich gilt, zeigt die graphische Auswertung Fig. 15 und 16. In den Kurven Fig. 4

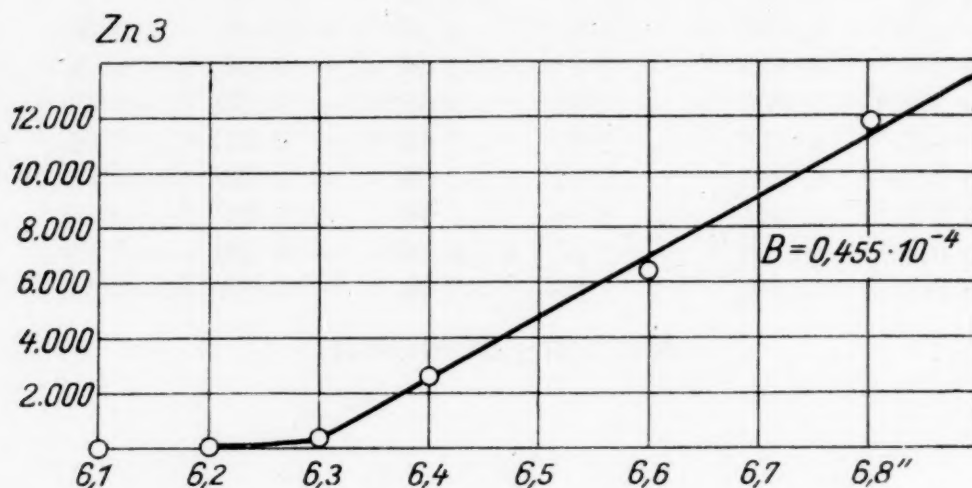


Fig. 16.

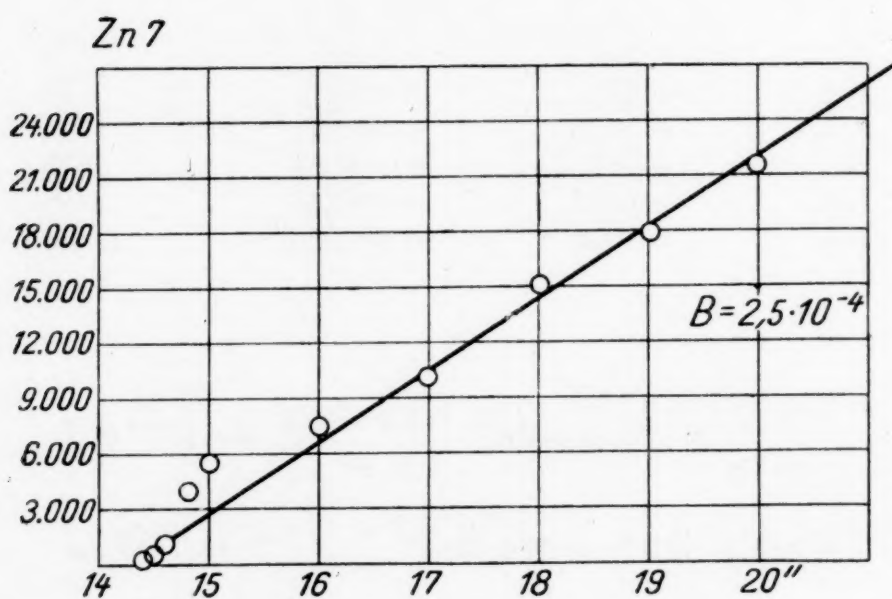


Fig. 17.

und 5 (Tabellen 7 und 8) zeigen die Konstanten A vom Anfang an einen deutlich steigenden Gang, was vielleicht damit zusammenhängt, daß die Schicht in diesen Elektrolyten doch keine vollständig stabile ist, sondern schon einer gewissen Umwandlung unterliegt. Die i^2 -Auswertung ist in Fig. 17 und 18 graphisch dargestellt. Das Abbiegen von der Geraden zeigt schon deutlich den Stromstärkeanstieg bei der Umwandlung. Für den Versuch in n. Schwefelsäure (Fig. 1) konnte der an-

Tabelle 7.

Kurvenrechnung Zn 7 (n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

$$i_0 = 0.319 \text{ A}; 5 \text{ V}; w_0 = 15 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

t''	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
12	0.314	0.005	—200	—13	—213	+2.37	0.0111
12.25	0.310	0.009	—111	—11.1	—122.1	+2.12	0.0174
12.5	0.306	0.013	—77	—9.9	—86.9	+1.87	0.0215
12.75	0.298	0.021	—47.6	—8.3	—55.9	+1.62	0.0290
13	0.284	0.035	—28.6	—6.57	—35.17	+1.37	0.0389
13.25	0.260	0.059	—16.9	—4.65	—21.55	+1.12	0.0520
13.5	0.237	0.082	—12.2	—3.19	—15.39	+0.87	0.0565
13.75	0.213	0.106	—9.44	—2.18	—11.62	+0.62	0.0534
14	0.176	0.143	—7.00	—0.65	—7.65	+0.37	0.0483
14.2	0.124	0.195	—5.13	+1.44	—3.69	+0.17 ₃	0.0468
14.3	0.094	0.225	—4.45	+2.73	—1.72	+0.07 ₃	0.0425
14.4	0.061	0.258	—3.88	+4.51	+0.63	—0.02 ₇	0.0428
14.5	0.041	0.278	—3.60	+6.00	+2.40	—0.13	0.0541
14.6	0.030	0.289	—3.46	+7.10	+3.64	—0.23	0.0632
14.8	0.016	0.303	—3.30	+9.20	+5.90	—0.43	0.0729
15	0.013 ₆	0.305 ₄	—3.28	+9.74	+6.46	—0.63	0.0976
15.5	0.012 ₂	0.306 ₈	—3.26	+10.15	+6.89	—1.13	0.1640

$$C = 14.37_3 \text{ (} i = 0.070 \text{ A)}.$$

 i^2 -Auswertung (s. Fig. 17).

t	i	i^2	t^{-2}
14.4	0.061	0.003715	269
14.5	0.041	0.001680	595
14.6	0.030	0.000900	1110
14.8	0.016	0.000256	3910
15	0.0136	0.000185	5400
15.5	0.0122	0.000149	6720
16	0.0115	0.000133	7500
17	0.0095	0.000090	11100
18	0.0081	0.000066	15070
19	0.0074	0.000055	17900
20	0.0068	0.000046	21700

$$\alpha = \frac{14.37^2}{5.10^{-2}} (0.319 \cdot 0.6056)^2 \frac{143.8 \cdot 0.778}{2.15 \cdot 10^5} = 570.10^{-5} \Omega^{-1}$$

$$\varepsilon = 14.37 \cdot 0.193 \cdot 72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.556 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 0.280 \cdot 15}{1.556 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 3.9 \text{ A/cm}^2$$

$$F'_0 = \frac{0.070}{3.9} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = 2.5 \cdot 10^{-4}$$

$$F''_0 = \sqrt{\frac{2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 72 \cdot 0.778}{570 \cdot 10^{-5} \cdot 5.10^5}} = 0.222 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

Tabelle 8.

Kurvenrechnung Zn 6 (n. H_2SO_4 ges. m. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

$$i_0 = 0.573 \text{ A}; 8.86 \text{ V}; w_0 = 16.5 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
5.6	0.560	0.013	-77.0	-6.55	-83.55	0.674	0.0080
5.7	0.544	0.029	-34.4	-5.10	-39.50	0.574	0.0145
5.8	0.527	0.046	-21.7	-4.21	-25.91	0.474	0.0183
5.9	0.493	0.080	-12.5	-3.17	-15.67	0.374	0.0238
6.0	0.445	0.128	-7.81	-2.17	-9.98	0.274	0.0274
6.1	0.354	0.219	-4.56	-0.84	-5.40	0.174	0.0322
6.15	0.269	0.304	-3.29	+0.21	-3.08	0.124	0.0403
6.2	0.199	0.374	-2.67	+1.10	-1.57	0.074	0.0472
6.25	0.146	0.427	-2.34	+1.86	-0.48	0.024	0.0500
6.3	0.103	0.470	-2.13	+2.65	+0.52	-0.026	0.0500
6.4	0.0586	0.5144	-1.94	+3.79	+1.85	-0.126	0.0681
6.5	0.0333	0.5397	-1.85	+4.82	+2.97	-0.226	0.0762

$$C = 6.274 \text{ (} i = 0.125 \text{)}.$$

(A nicht konstant.)

 i^2 -Auswertung (s. Fig. 18).

t	i	i^2	i^{-2}
6.2	0.199	0.0396	25
6.3	0.103	0.0106	94
6.4	0.0586	0.00344	291
6.5	0.0333	0.00111	900
6.6	0.0241	0.00058	1725
6.7	0.0218	0.000475	2110
6.8	0.0199	0.000396	2530
7.0	0.0195	0.000380	2630
8.0	0.0207	0.000428	2330
8.8	0.0230	0.000529	1890
9.0	0.0241	0.000580	1720

Wiederanstieg
d. Stromstärke

$$\alpha = \frac{6.27^2}{0.04} (0.573 \cdot 0.606)^2 \cdot \frac{72.0 \cdot 778}{16.5 \cdot 10^5} = 401.10^{-5} \Omega^{-1}$$

$$\beta = 6.27 \cdot 0.347 \cdot 72.0 \cdot 778 \cdot 10^{-5} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144.0 \cdot 448 \cdot 16.5}{1.22 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 8.73 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.125}{8.73} = 1.43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{6200} = 161 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{1.61 \cdot 10^{-4} \cdot 72.0 \cdot 725}{8.86 \cdot 401 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5}} = 0.154 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

fängliche Abfall durch Schätzung der Konstanten C ausgewertet werden und ergab gut stimmende Konstanten A (Tabelle 9). Besonders bemerkenswert ist, daß auch der langsame

Tabelle 9.

Versuch zur Rechnung der Kurve Zn 5.

(Die Rechnung erstreckt sich bis zur Unterbrechung des 1. Abfalles.)

7 Volt; $w_0 = 10\,\Omega$; $i_0 = 0.870\,A$; $F_0 = 1.6513\,cm^2$.

t	i	i_0-i	H	L	$H+L$	$C-t$	A
9.0	0.819	0.051	-19.6	-3.20	-22.80	2.7	0.118
9.4	0.807	0.063	-15.9	-2.93	-18.83	2.3	0.122
9.8	0.778	0.092	-10.87	-2.45	-13.32	1.9	0.143
10.0	0.750	0.120	- 8.34	-2.10	-10.44	1.7	0.163
10.2	0.720	0.150	- 6.67	-1.80	- 8.47	1.5	0.177
10.6	0.642	0.228	- 4.39	-1.19	- 5.58	1.1	0.197
10.8	0.595	0.275	- 3.63	-0.88	- 4.51	0.9	0.199
11.0	0.536	0.334	- 2.99	-0.54	- 3.53	0.7	0.198

$C = 11.7$ (graphisch ermittelt durch Kurvenrekonstruktion.)

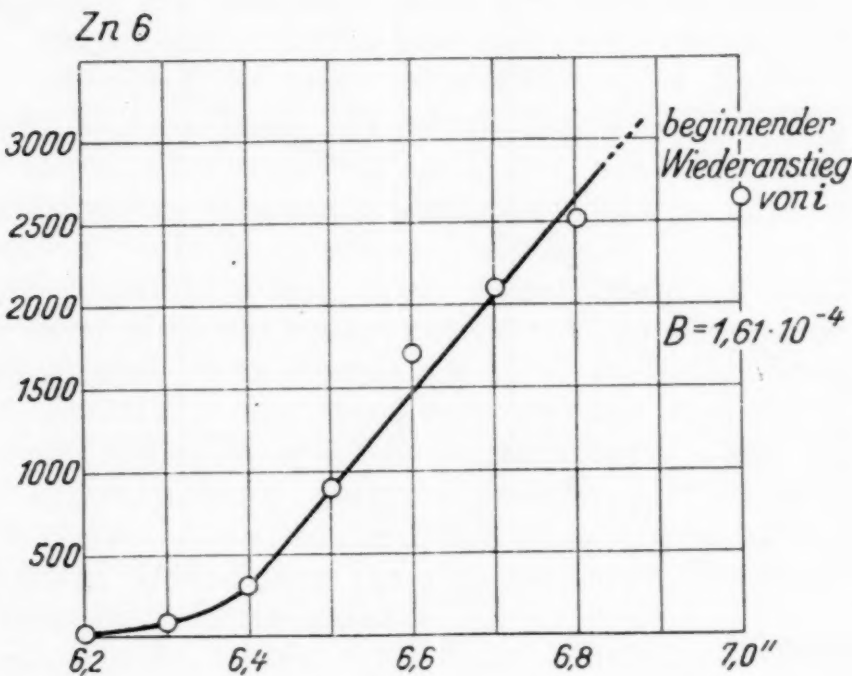


Fig. 18.

Abfall nach der Umwandlung nach dem Tiefenbedeckungs-
gesetz vor sich geht, wie die Auswertung Tabelle 10 und deren

Tabelle 10.

Zn 5 (Zink in 1 n. H_2SO_4).

i^2 -Auswertung nach Umwandlung (2. Abfall) s. Fig. 19.

t	i	i^2	t^{-2}
13	0.531	0.282	3.55
14	0.506	0.256	3.91
15	0.479	0.229	4.37
16	0.458	0.209	4.77
17	0.440	0.194	5.16
18	0.416	0.173	5.77
19	0.403	0.162	6.15
20	0.385	0.148	6.75
21	0.368	0.136	7.38

graphische Darstellung Fig. 19 zeigt. In den nachfolgenden Tabellen 11 und 12 sind die Konstanten zusammengestellt. Eine einwandfreie Berechnung der Leitfähigkeit gestatten

Tabelle 11.

Kurve	Elektrolyt	i_0	A	C
Zn 2	5 n. ges.	0.303 A	0.02	13.56
Zn 3	5 n. ges.	0.553 A	0.02	6.21
Zn 6	1 n. ges.	0.573 A	(0.04)	6.24
Zn 7	1 n. ges.	0.319 A	(0.05)	14.37

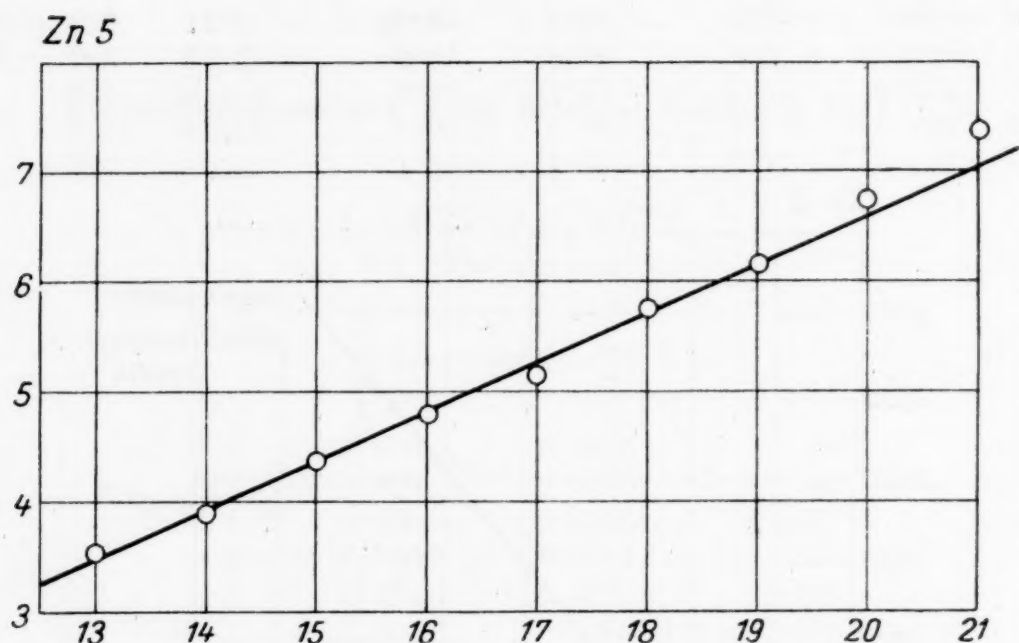


Fig. 19.

Tabelle 12.

Kurve	Elektrolyt	α	δ	σ	F'_0	F''_0
Zn 2	(5 n. ges.)	$351 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.22	$5.65 \cdot 10^{-2}$	$0.102 \cdot 10^{-2}$
Zn 3	(5 n. ges.)	$268 \cdot 10^{-4}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	2.56	$3.67 \cdot 10^{-2}$	$0.056 \cdot 10^{-2}$
Zn 6	(1 n. ges.)	$401 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	8.73	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$0.154 \cdot 10^{-2}$
Zn 7	(1 n. ges.)	$570 \cdot 10^{-5}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	3.9	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$0.222 \cdot 10^{-2}$

eigentlich nur die Messungen in 5 n. Schwefelsäure, gesättigt. Schon in der 1 n. Schwefelsäure gesättigt, kommt α um über eine Zehnerpotenz niedriger heraus, was offenbar schon mit der Umwandlung in ein schwerer lösliches, wahrscheinlich basischeres Salz zusammenhängt. Wie beim Kupfer ergaben auch hier die einwandfreien Messungen, in 5 n. Schwefelsäure gesättigt, eine große Differenz der freien Fläche aus dem Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz, wie sich aus der Zusammenstellung der Tabelle 12 ergibt. Im großen ganzen sind freie Oberflächen, Schichtdicken vollständig analog den Befunden beim Kupfer, was bei der Ähnlichkeit der die Bedeckung bildenden Salze bezüglich Löslichkeit usw. ja wahrscheinlich war.

Zusammenfassung.

Bei Untersuchung der Passivierungserscheinungen von Zink als Anode in Schwefelsäure als Elektrolyten zeigte sich, daß Zink die Erscheinung der Bedeckungspassivität aufweist. Bei anodischer Passivierung der geschützten Elektrode bedeckt sich das Zink zuerst mit einer vollkommen durchsichtigen Schicht, welche das Metall quecksilberblank erscheinen läßt und welche nach den Berechnungen der Leitfähigkeit und photographischen Aufnahmen, aus Zinksulfat-heptahydrat besteht. Diese Schicht bleibt erhalten, wenn die Passivierung in 5 n. Schwefelsäure, welche mit Zinksulfat gesättigt ist, vorgenommen wird. In reiner Schwefelsäure wie auch in gesättigter H_2SO_4 unterhalb 5 n. tritt eine Umwandlung dieser Schicht in eine undurchsichtige um so schneller ein, je geringer die Konzentration der Schwefelsäure ist.

Die Beziehung Anfangsstromstärke - Passivierungszeit zeigt das gleiche Bild wie beim Eisen und Kupfer, konnte aber wegen der starken Wasserstoffentwicklung bei konzentrierten Säuren einerseits, wegen der sekundären Umwandlung bei schwachen Säuren anderseits nicht in gleichem Maße wie bei diesen Metallen verfolgt werden.

Die Stromzeitkurven bei konstantem Potential entsprechen den Bedeckungsgesetzen (Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz), was besonders in 5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt, nachgewiesen werden konnte. Der normale Verlauf des Tiefenbedeckungsgesetzes wird durch die sekundäre Umwandlung gestört, jedoch gilt aber in reiner n. Schwefelsäure nach Vollendung der Umwandlung in die undurchsichtige Bedeckung für den weiteren Vorgang das $1/i^2$ -Gesetz (Tiefenbedeckungsgesetz).

Die Umstände, unter denen die sekundäre Umwandlung eintritt, machen es wahrscheinlich, daß die Umwandlung in der Bildung eines basischen Salzes besteht. Ein strikter Beweis hiefür konnte noch nicht erbracht werden.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IX

Über die Passivität des Bleies in Schwefelsäure, zugleich ein Beitrag zur Theorie der Formierung der Bleianode

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

Aus dem Institut für chemische Technologie anorg. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Die Bildung des Bleisuperoxyds an der Anode bei anodischer Beladung ist von Foerster¹ als mechanische Passivität gedeutet worden. Diese mechanische Passivität nach Foerster ist dadurch charakterisiert, daß bei Abscheidung eines schwer löslichen Überzuges auf der Anode die Stromdichte an den noch freien Stellen des Metalles steigt und hierdurch Polarisierung am Metall auftritt, durch welche schwerer eintretende Vorgänge, d. h. solche, welche ein höheres Anodenpotential brauchen, vor sich gehen. Auf diese Art soll das Blei, welches bei niedrigen Stromdichten 2wertig in Lösung geht, bei höheren Stromdichten 4wertig in Lösung gehen, wobei die in Lösung gegangenen $Pb \cdots$ Ionen in verdünnten Säuren sofort zu Bleisuperoxyd hydrolysieren.

Demgegenüber hatte der eine von uns² schon vor längerer Zeit die Theorie verfochten, daß eine Änderung des Polarisationszustandes der Metalloberfläche in einer Umwandlung der Bleioberfläche selbst durch die hohe Stromdichte besteht, worauf dann das passiv gewordene Blei 4wertig in Lösung geht. Der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen ist folgender: Nach der Theorie der mechanischen Passivität muß die beobachtete Polarisierung eine Polarisierung der Metalloberfläche selbst sein, welche also stetig steigt und bei Erreichung der geeigneten Werte das Blei, entsprechend dem Potential, 4wertig in Lösung gehen läßt. Nach der anderen Theorie bleibt das Potential des unterliegenden Bleies während der Bedeckung mit Bleisulfat konstant, die Polarisierung ist gegeben durch das Produkt $i \cdot w$, wo i die Stromstärke, w der Widerstand in den Poren der Schicht bedeutet. Bei einer bestimmten effektiven Stromdichte tritt die Umwandlung aktiven Bleis in passives Blei ein; erst von hier ab geht das Blei 4wertig in Lösung. Mit anderen Worten, die eine Theorie nimmt eine

¹ Foerster, Elektrochemie d. wässrigen Lösungen, 1922, S. 415 ff.

² W. J. Müller, Z. physikal. Chem. 48, 1904, S. 580.

stetige Änderung des Metallpotentials mit steigender Stromdichte an, während die andere Theorie voraussetzt, daß ein Metall immer ein ganz bestimmtes Potential zeigt, welches lediglich durch Konzentrationspolarisation in bekannter Weise geändert werden kann. Das Eintreten eines neuen Vorganges an diesem Metall ist mit einem Potentialsprung des Metalles selbst verknüpft.

Durch die Arbeiten in unserem Laboratorium ist es gelungen³, den Mechanismus der Vorgänge der Passivierung weitgehend klarzustellen. Das Resultat dieser Untersuchungen ist kurz folgendes:

Jeder anodische Passivierungsvorgang besteht primär in einer Bedeckung des Metalles mit derjenigen anodisch sich bildenden Substanz, welche unter den Verhältnissen an der Anode im Elektrolyten am schwersten löslich ist. Für die Änderung der Stromstärke mit der Zeit bei dieser Bedeckung gilt die Formel

$$t = C + A \left(-\frac{i}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \cdot \log \frac{i_0 - i}{i} \right).$$

Aus der Ableitung dieser Formel geht hervor, daß die Polarisierung an einer solchen sich bedeckenden Elektrode gegeben ist, durch

$$\frac{i \delta}{z (F_0 - F)},$$

wo i die jeweilig vorhandene Stromstärke, δ die Dicke der sich bildenden Schicht, $F_0 - F$ die noch freie Oberfläche des Metalles und z die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren bedeutet. Aus der vielfach bestätigten Gültigkeit dieser Beziehung geht hervor, daß die eine Grundlage unserer Theorie, daß nämlich während eines solchen Bedeckungsvorganges das Potential des unterliegenden Metalles konstant auf dem aktiven Wert bleibt, richtig ist. Es gibt nun Metalle, bei welchen die Passivität lediglich durch eine solche Bedeckung verursacht wird, wie z. B. bei Kupfer, Zink, Aluminium u. a. In allen diesen Fällen hat sich herausgestellt, daß die obige Beziehung nicht genügt, den Bedeckungsvorgang vollständig zu beschreiben. Bei Berechnung der Konstanten steigen diese nach dem schnellen Abfall der Stromstärke stark an; der Grund dafür wurde darin gefunden, daß bei weitgehender Bedeckung der Elektrode der Bedeckungsvorgang nicht mehr in der Fläche weitergeht, wie es die obige Formel voraussetzt,

sondern daß dann die Beziehung $t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right)$ gilt, wo $B = \frac{z E F_0^2 \delta}{k (1 - u)}$ ist. Dieses Gesetz leitet sich unter der Voraussetzung

³ W. J. Müller u. K. Konopický, I, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 711; W. J. Müller u. O. Löwy, II, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47; W. J. Müller u. K. Konopický, III, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 711; 137, 1928, S. 47; 137, 1928, S. 861.

ab, daß nach Erreichung eines bestimmten Bedeckungsgrades die Schicht nicht mehr in der Fläche, sondern in die Tiefe wächst. Auch in diesem Falle bleibt das Potential des Metalles dauernd gleich dem Potential des aktiven Metalles. Das Metall geht immer noch mit der diesem Potential entsprechenden Wertigkeit in Lösung.

Beim Eintreten chemischer Passivität, z. B. beim Eisen, beobachtet man, daß in der Strom-Zeitkurve während des starken Abfalls plötzlich eine Richtungsänderung auftritt; die Kurve verläuft von da ab unter schwacher Krümmung nach oben und ungefähr parallel zur Abszissenachse. Für das Eintreten dieser Richtungsänderung berechnet sich beim Eisen eine effektive Stromdichte von ungefähr 100 Amp./cm^2 . Die vorher vorhandene Bedeckung löst sich auf, es ist ein effektiver Potentialsprung des Metalles auf das Potential einer unangreifbaren Elektrode bei der Stromstärke entsprechend der gesamten Stromdichte eingetreten.

Es war hienach von Interesse, die entsprechende Erscheinung am Blei systematisch zu untersuchen, besonders deshalb, weil vorläufige Versuche am Blei in Schwefelsäure mit niedriger Stromdichte gezeigt hatten⁴, daß hier die beiden Gesetze der Bedeckungspassivität gültig waren, wobei sich sowohl für die Flächenbedeckung wie für die Tiefenbedeckung das Potential des Bleis als das aktive Potential ergab.

Methodisches.

Bei der großen Schwerlöslichkeit des Bleisulfats geht die Bedeckung des Bleis als Anode in Schwefelsäure sehr schnell vor sich. Derartig schnell laufende Anodenvorgänge lassen sich, wie wir schon mehrfach gezeigt haben, mit Hilfe eines entsprechend eingestellten Oszillographen verfolgen. Für die Erzielung einwandfreier Strom-Zeitkurven sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

Die elektrolytische Zelle, welche benutzt wird, muß so konstruiert sein, daß bei der angewandten Stromdichte die Kathode keine Polarisationserscheinung zeigt. Für die vorliegende Untersuchung wurde die Meßmethode angewandt, welche in unserer Arbeit über Stromspannungskurven im Reststromgebiet benutzt wurde⁵, bei welcher Zink in Zinksulfat als praktisch unpolarisierbare Kathode diente. Der elektrolytische Apparat war in dieser Arbeit geschildert.

Um die Zeiterscheinungen rein zu erhalten, mußte die schon mehrfach beschriebene geschützte Elektrode verwendet werden, welche am einfachsten durch Überstreifen eines Gummischlauches über die zylindrische Bleianode in bekannter Weise hergestellt wurde.

⁴ W. J. Müller-Konopicky, III, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 861.

⁵ W. J. Müller und Konopicky, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 840.

Als Oszillograph kam ein Siemensscher Dreischleifen-Oszillograph zur Verwendung, bei welchem die Tourenzahl der Trommel durch eine Spezialeinrichtung des Motors in den weitesten Grenzen geändert werden konnte. Als Elektrolyt wurde Akkumulatorensäure vom spezifischen Gewicht von 1.18 (25%) verwendet.

Ein wichtiges Moment für den Erhalt reproduzierbarer Werte ist die Vorbereitung der benutzten Bleioberfläche. Setzt man frisch abpolierte Bleielektroden in die Anordnung ein, so erhält man bei verschiedenen Versuchen stark divergierende Passivierungszeiten. Dies erklärt sich so, daß Blei als solches in Schwefelsäure löslich ist, wobei es sich mit einer Schicht von Bleisulfat bedeckt, als auch, daß frisch abpoliertes Blei sich an der Luft sofort mit einer Oxydschicht bedeckt, welche beim Einsetzen in die Schwefelsäure ebenfalls in Bleisulfat übergeht. Diese Schicht bewirkt auf alle Fälle eine unkontrollierbare Abdeckung und beeinflußt die Passivierungszeit in unkontrollierbarer Weise. Reproduzierbare Werte wurden jedoch erhalten, wenn man die zu untersuchende Bleioberfläche vor dem eigentlichen Versuch zwei Minuten kathodisch mit einem Potential polarisiert, welches etwa $\frac{1}{10}$ Volt unedler ist als das reversible Bleipotential. Hierbei tritt kathodische Reduktion der Bleisulfatdeckschicht ein, ohne daß bei der großen Wasserstoffüberspannung des Bleis schon merkliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Vor dem eigentlichen Versuch wurde die kathodische Polarisation abgestellt, die Elektrode 30 Sekunden ruhen gelassen und dann der Versuch mit anodischer Polarisation begonnen. Die Kurven und Zeiten erwiesen sich bei diesem Vorgehen als recht gut reproduzierbar. Auf besondere Temperaturkonstanz wurde kein Wert gelegt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Resultate der Messungen.

1. Die Stromdichtespannungskurve des Bleis.

Da der Widerstand der Anordnung zu Anfang jeweils genau gemessen wurde, konnte aus den gemessenen Anfangs- und Endstromstärken die Polarisation der Elektrode ohne Rücksicht auf die Natur der Polarisation berechnet werden. Durch Eintragen der gefundenen Werte in der Weise, wie dies in der Arbeit des einen von uns⁶ über Stromdichte-Spannungskurven usw. geschildert ist, konnte die Stromdichte-Spannungskurve des Bleis unter Berücksichtigung der Zeiterscheinung aufgestellt werden. Die Daten zu diesen Kurven sind den später folgenden Strom-Zeitkurven entnommen und in folgender Tabelle enthalten. In dieser steht in der ersten Kolonne das angelegte Potential. Dieses Potential ist so angegeben,

⁶ W. J. Müller, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 12.

daß von dem effektiv angelegten äußeren Potential das Gegenpotential der Blei-Zink-Kette mit 0.5 Volt abgezogen wird, so daß E die im Stromkreis effektiv wirksame elektromotorische

Tabelle 1.

E	i_0	e_a	e_c	t_p
0.5	0.00801	-0.310	—	11.0
1.0	0.0164	-0.320	—	5.48
1.5	0.0276	-0.320	—	2.3
2.0	0.0370	-0.322	—	1.8
2.1	0.0390	-0.323	—	2.1
2.4	0.0460	-0.325	+1.75	2.0
3.0	0.0600	-0.330	+2.15	2.4
3.4	0.0705	-0.330	+2.18	1.6
4.4	0.0902	-0.333	+2.20	1.2
5.4	0.115	-0.335	+2.22	1.1

Kraft darstellt. Die zweite Kolonne enthält die Anfangsstromstärke, die dritte das nach der Gleichung $V - i_a \cdot w_0$ berechnete Potential der Elektrode, die vierte die Endstromstärke nach ihrem Konstantwert, die fünfte das nach der Beziehung $V - i_e w_0$ berechnete Endpotential, die sechste die Passivierungszeit t_p .

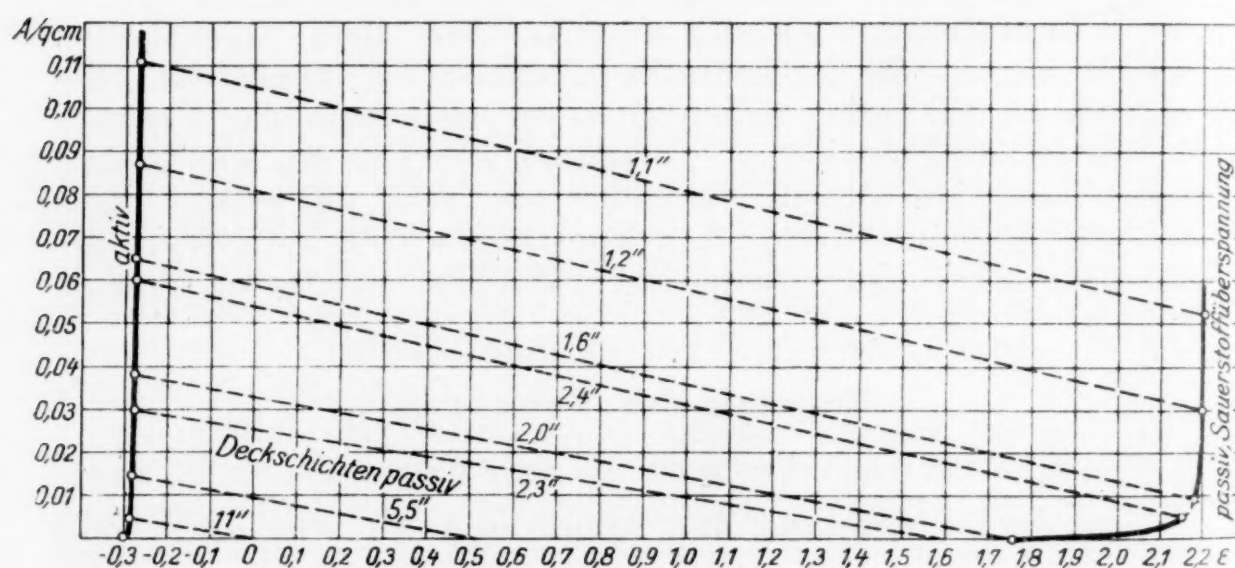


Fig. 1.

Trägt man die zusammengehörigen Werte in das Spannungs-Stromdichte-Diagramm ein, erhält man die Darstellung Fig. 1 vollständig analog den früher mitgeteilten Stromdichte-Spannungskurven für Eisen, Chrom, Nickel u. a. Metalle. Auch diese Kurve beweist deutlich, daß eine ohne Berücksichtigung der Zeiterscheinung aufgenommene Stromdichte-Spannungskurve nicht geeignet ist, Aussagen über die Natur der Passivierung zu machen.

2. Die Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit.

Für die Beziehung zwischen Anfangsstromdichte und Passivierungszeit wurde in der Arbeit von Müller und Löwy für verschiedene Metalle die Beziehung $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$ gefunden, wo B eine für das Metall in den Elektrolyten spezifische Konstante, die spezifische Passivierungszeit, und n einen Exponenten bedeutet, welcher hauptsächlich von den Löslichkeitseigenschaften der die Deckschicht bildenden Substanz abhängt. Die Prüfung der Gleichung geschieht, wie dort gesagt,

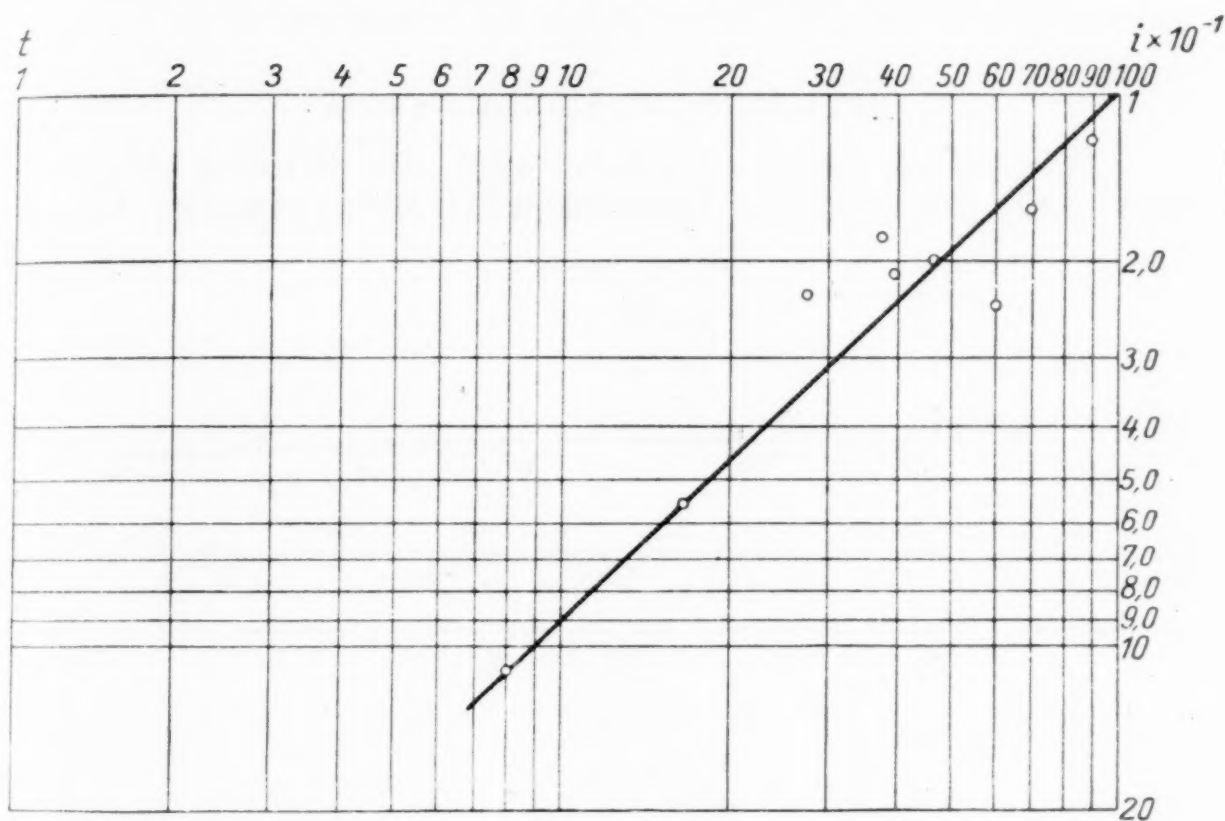


Fig. 2.

am einfachsten durch Auftragen von i_0 und t_p in einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem, weil, die obige Gleichung logarithmiert, $\log t = \log B - n \cdot \log \frac{i_0}{F_0}$ ergibt, die Punkte somit im doppelt logarithmischen Koordinatensystem auf einer Geraden liegen müssen. Fig. 2 zeigt die Auftragung der in Tabelle 1 enthaltenen Werte von i_a und t_p . Die Gleichung der durchgelegten Kurve ist $\log t_p = \log 0.75 - 1.075 \log \frac{i_0}{F_0}$.

Aus $\log B$ ergibt sich der Wert zu 0.75 Sekunden, d. h. bei 1 Amp. Stromdichte ist die Elektrode nach 0.75 Sekunden passiv. Der Wert des Exponenten n ergibt sich zu 1, d. h. nach den Entwicklungen an früherer Stelle ergibt sich, daß die Schicht-

⁷ Vgl. Peukert, für Zusammenhang zwischen Kapazität und Entladestromstärke: $t = \text{const. } J^{-n}$.

dicke von der Stromdichte unabhängig ist. Die Abhängigkeit des Exponenten n von der Stromdichte ist in früheren Arbeiten dadurch erklärt worden, daß die Schichtdicke δ von der in der Schicht an der Anode vorhandenen Übersättigung so abhängt, daß die Schichtdicke um so kleiner wird, je größer die Übersättigung ist. Bei der sehr geringen Löslichkeit des Bleisulfats ($1.33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) läßt sich leicht berechnen, daß auch bei den geringsten angewandten Stromdichten die Übersättigung eine ganz außerordentlich große ist, so daß bei der angewandten Variation der Stromdichte die Änderung der Übersättigung gegenüber ihren absoluten Beträgen verschwindet. Nach diesen Überlegungen ist also bei einer Deckschicht mit einem sehr schwer löslichen Salz in der Tat eine Unabhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte zu erwarten.

Die Strom-Zeitkurven.

Wie schon oben erwähnt, sind die Strom-Zeitkurven durchwegs mit Hilfe des Oszillographen aufgenommen. Der in

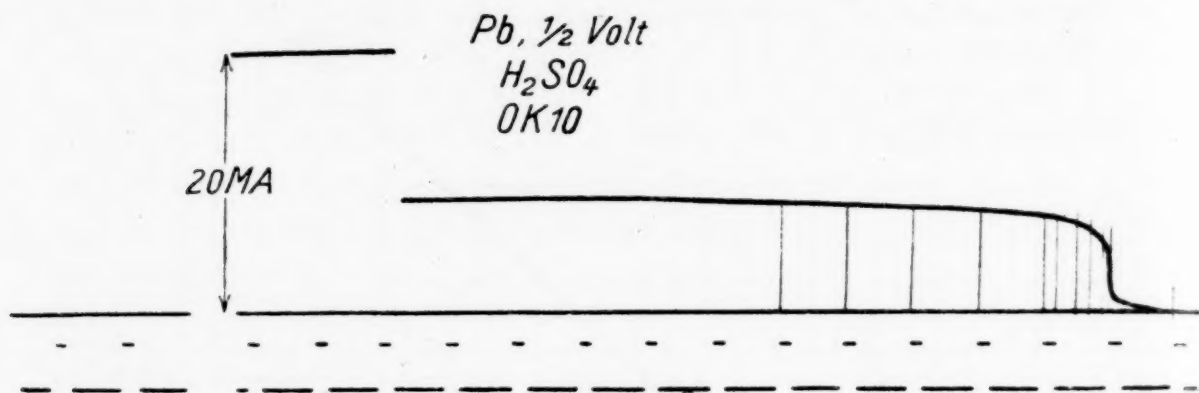


Fig. 3.

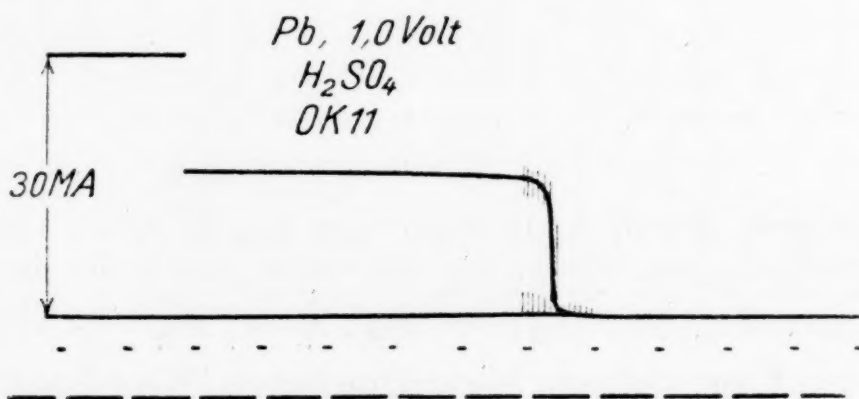


Fig. 4.

die Rechnung eingehende Widerstand w_0 betrug in allen Fällen 100 Ohm. Die nachstehenden Fig. 3—7 zeigen den Typus der Kurven. Die Zeitmarken wurden durch einen besonderen Spiegelschreiber angebracht, außerdem wurde die Zeit durch Abstoppen der Gesamtzeit kontrolliert. Für jede Kurve wurde ein Eichstrich bei bestimmter Stromstärke angebracht; die Auswertung der Kurven geschah durch Ausmessen von Abszisse und Ordinate und Aufzeichnen der zusammengehörigen

Zeit- und Stromwerte. Die benutzte Elektrode hatte genau 1 cm^2 Oberfläche, so daß die Stromstärken in Ampere gleichzeitig Stromdichten darstellen. Die folgenden Tabellen 2—13 zeigen die Auswertung für die verschieden angelegten Potentiale, u. zw. nach dem Gesetz der Flächen- und Tiefenbedekung. Die Auswertung geschah nach den in unseren Arbeiten

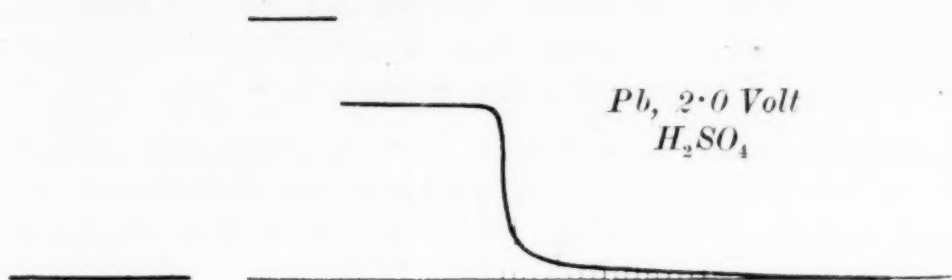


Fig. 5.

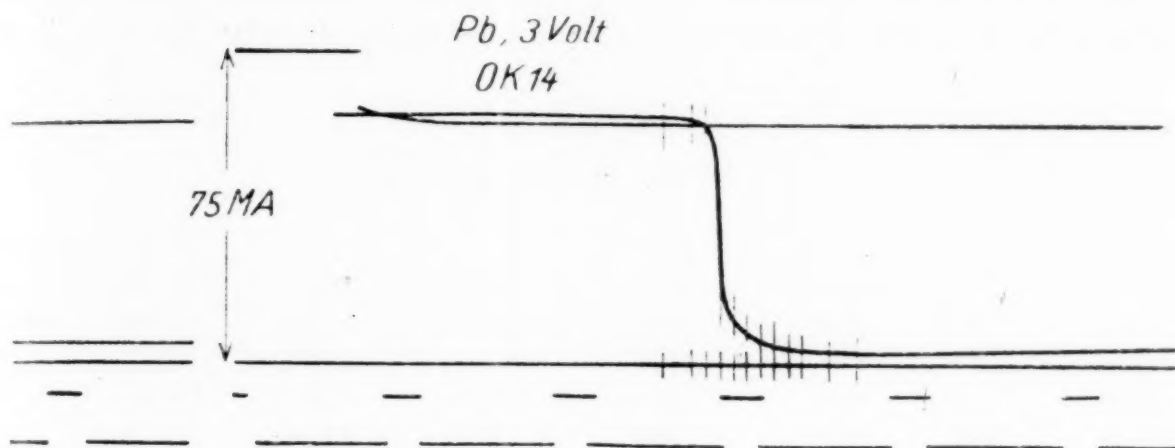


Fig. 6.

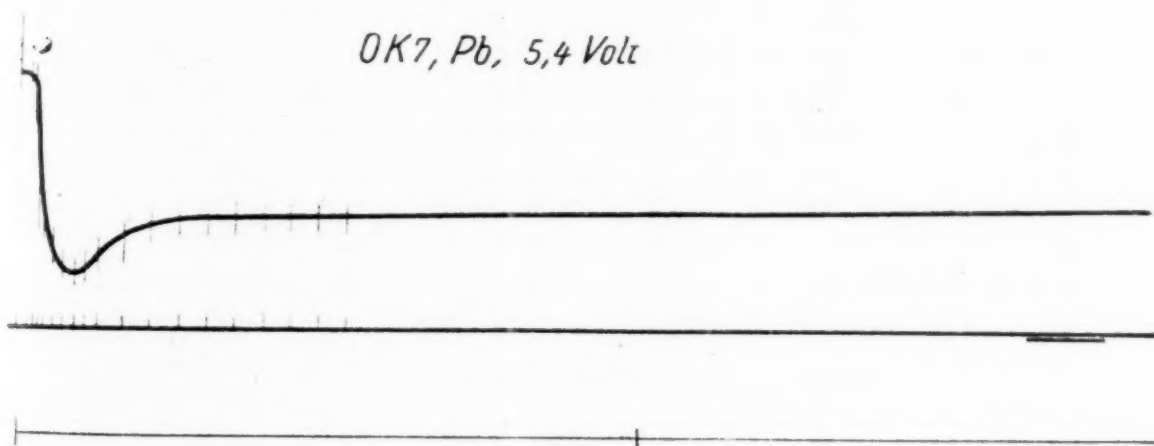


Fig. 7.

angeführten entwickelten Formeln. Die Tabellen sind in gleicher Weise angeordnet wie in unseren angezogenen Arbeiten. Für die Flächenbeziehung steht in der 1. Kolonne die Zeit, in der 2. die abgelesene Stromstärke, in der 3. die Differenz zwischen Anfangsstromstärke und momentaner Stromstärke, in der 4. und 5. die daraus gebildete hyperbolische und logarithmische Funktion, deren Summe in Kolonne 6 aufgezeichnet ist. Kolonne 7 enthält die Differenzen zwischen $t_p = C$ und der

momentanen Zeit t , der Ausdruck in Kolonne 7 dividiert durch Kolonne 6 ergibt die Konstante A , welche in Kolonne 8 aufgezeichnet ist. Für das $1/i^2$ -Gesetz steht in der 1. Kolonne die Zeit, nach gleichen Differenzen angeordnet, in der 2. die gemessene Stromstärke i , in der 3. das Quadrat, in der 4. der reziproke Wert, die Differenzen für gleiche Zeitabschnitte, welche konstant sein müssen, stehen in der 5. Kolonne. Die Zeitdifferenz dividiert durch den ermittelten Wert der Differenz in Kolonne 5 ergibt die Konstante B .

Überblickt man die Werte der Konstanten, sieht man deutlich in allen Fällen das Ansteigen der Konstante A gegen Ende und sieht gleichzeitig, daß von dem Zeitpunkt ab, wo diese Konstanten ansteigen, die Differenzen für die $1/i^2$ -Beziehung konstant werden. In Tabelle 14 sind die zur Diskussion wichtigen Mittelwerte aus diesen Tabellen zusammengestellt. Aus der Formel für die Konstante A geht hervor, daß

Tabelle 2.

0.5 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
9.00	0.00755	0.00046	-2180	-360	-2540	2.00	7.9
10.00	733	068	-1470	-300	-1770	1.00	5.7
10.16	715	086	-1165	-270	-1435	0.84	5.9
10.33	710	091	-1100	-264	-1364	0.67	4.9
10.50	689	112	-895	-233	-1128	0.50	4.5
11.66	621	180	-555	-160	-715	0.34	4.8
10.83	546	255	-392	-98	-490	0.17	3.5
10.00	120	681	-147	+223	+74	—	—
11.16	067	734	-136	+308	+172	-0.16	9.3
11.33	044	757	-132	+356	+224	-0.33	14.7
11.50	035	766	-130	+397	+267	-0.50	18.7

$$C = 11.0; i_0 = 0.00801$$

$$\alpha = 36.10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\delta = 2.1.10^{-5} \text{ cm}$$

$$\sigma_m = 55 \text{ A/cm}^2$$

$$F_k = 0.24.10^{-4} \text{ cm}^2$$

Tabelle 3.

0.5 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^6$	$i^{-2} \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^{-6}$
10.83	0.00546	30	0.03	—
11.00	120	1.42	0.7	—
11.16	067	0.45	2.2	1.5
11.33	044	0.195	5.1	2.9
11.50	035	0.122	8.2	3.1
11.66	030	0.090	11.1	2.9
11.83	026	0.0675	14.8	3.7
12.00	023	0.053	18.9	4.1

$$B = 5 \cdot 10^{-8}$$

Tabelle 4.

1.0 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
5.00	0.01580	0.00060	-1670	-200	-1870	+0.48	2.57
5.08	1565	0075	-1330	-185	-1515	+0.40	2.64
5.16	1545	0095	-1050	-170	-1220	+0.32	2.62
5.25	1490	0150	-667	-140	-807	+0.23	2.85
5.33	1390	0250	-400	-104	-504	+0.15	2.98
5.42	1295	0345	-290	-81	-371	+0.06	1.62
5.50	0126	1514	-66	+152	+86	-0.02	2.32
5.58	0095	1545	-65	+169	+104	-0.10	9.60

$$C = 5.48; i_0 = 0.0164$$

$$\alpha = 72 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\sigma_m = 100 A/cm^2$$

$$\delta = 2.24 \cdot 10^{-5} cm$$

$$F_k = 0.27 \cdot 10^{-4} cm^2$$

Tabelle 5.

1.0 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^5$	$i^{-2} \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^{-6}$
5.50	0.00126	1.59	0.63	0.48
5.58	095	0.90	1.11	0.62
5.66	058	0.336	1.73	0.77
5.75	040	0.16	2.50	0.58
5.83	0325	0.105	3.08	0.77
5.92	026	0.067	3.85	—

$$B = 12.5 \cdot 10^{-8}$$

Tabelle 6.

1.5 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
1.9	0.0276	0.0004	-2500	-150	-2650	0.4	1.51
2.0	271	009	-1100	-120	-1220	0.3	2.45
2.1	266	024	-416	-85	-501	0.2	4.0
2.2	248	032	-313	-73	-386	0.1	2.7
2.3	024	156	-64	+67	+3	0	2.7
2.4	0138	166	-60	+89	+29	-0.1	34.0

$$C = 2.3; i_0 = 0.0280$$

$$\alpha = 38 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\sigma_m = 160 A/cm^2$$

$$\delta = 2.4 \cdot 10^{-5} cm$$

$$F_k = 0.12 \cdot 10^{-4} cm^2$$

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^5$	$i^{-2} \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$
2.2	0.0248	61.0	0.02	—
2.3	024	0.58	1.73	—
2.4	0138	0.19	5.26	3.53
2.5	011	0.121	8.26	3.00
2.6	0093	0.085	11.8	3.5
2.7	008	0.064	15.6	3.8
2.8	0073	0.053	18.8	3.2

$$B = 29.4 \cdot 10^{-8}$$

Tabelle 7.

2.0 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
1.33	0.0365	0.0005	—2000	—115	—2115	0.47	2.2
1.53	360	010	—1000	—97	—1097	0.27	2.45
1.61	354	016	—625	—84	—709	0.19	2.65
1.69	345	025	—400	—71	—471	0.11	2.35
1.73	337	033	—300	—62	—362	0.07	1.95
1.77	171	199	—50	+4	—46	0.03	6.5
1.81	057	313	—32	+46	+14	—0.01	7.1
1.85	043	327	—31	+55	+24	—0.05	21

$$C = 1.80; i_0 = 0.0370$$

$$\alpha = 38.10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\sigma_m = 220 A/cm^2$$

$$z = 1.44.10^{-5} cm$$

$$F_k = 0.8.10^{-4} cm^2$$

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-5}$	$D.10^{-5}$
1.77	0.0171	29.0	0.030	—
1.81	057	3.25	0.308	0.29
1.85	043	1.85	0.540	0.23
1.93	034	1.15	0.87	0.33
2.01	027	0.725	1.38	0.51
2.09	023	0.530	1.89	0.51
2.17	018	0.323	3.10	1.21
2.25	016	0.255	3.92	0.82
2.33	014	0.196	5.10	1.18
2.41	012	0.145	6.90	1.80

$$B = 52.5.10^{-8}$$

Tabelle 8.

2.1 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-5}$	$D.10^{-5}$
2.100	0.0103	10.6	0.095	—
2.167	0575	3.31	0.302	0.207
2.233	0430	1.85	0.54	0.238
2.300	0365	1.33	0.75	0.21
2.367	0325	1.06	0.94	0.19
2.433	0287	0.82	1.22	0.28
2.500	0261	0.68	1.47	0.25
2.567	0235	0.56	1.82	0.35
2.633	0222	0.49	2.04	0.22

$$B = 280.10^{-8}$$

$$C = 2.100; i_0 = 0.0390$$

Tabelle 9.

2.4 Volt, Tiefenwachstum.

	t	i	$i^2 \cdot 10^4$	$i^{-2} \cdot 10^{-3}$	$D \cdot 10^{-5}$
1.10 ⁴	2.00	0.316	1000	0.01	—
2.2	2.05	0.095	90	0.11	0.1
2.45	2.10	0.90	0.81	12.4	12.3
2.65	2.15	0.58	0.34	29.4	17
2.35	2.20	0.50	0.254	39.4	10
1.95	2.25	0.43	0.187	53.4	14
6.5	2.30	0.38	0.145	68.4	15
7.1	2.35	0.35	0.126	79.4	11
21	2.40	0.33	0.108	92.4	13

$$B = 379 \cdot 10^{-8}$$

$$C = 2.0; i_0 = 0.0460$$

Tabelle 10.

3.0 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
2.00	0.0594	0.0006	—1667	—76	—1734	0.42	2.4
2.16	585	015	—665	—61	—726	0.26	3.6
2.24	573	027	—370	—51	—421	0.18	4.3
2.33	263	037	—270	—32	—302	0.09	3.0
2.42	108	492	—20	+25	+5	0	3.0
2.50	074	526	—19	+32	+13	—0.08	61

$$C = 2.42; i_0 = 0.0600$$

$$\alpha = 161 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\sigma_m = 214 A/cm^2$$

$$\varepsilon = 0.35 \cdot 10^{-4} cm$$

$$F_k = 0.5 \cdot 10^{-4} cm^2$$

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^4$	$i^{-2} \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^{-4}$
2.42	0.0108	1.16	0.86	
2.50	0.74	0.56	1.79	0.93
2.58	0.57	0.325	3.08	1.29
2.66	0.47	0.22	4.55	1.47
2.74	0.40	0.16	6.25	1.70
2.83	0.35	0.122	8.2	1.95
3.00	0.33	0.108	9.15	1.05
3.16	0.33	0.108	9.15	0.0

$$B = 600 \cdot 10^{-8}$$

Tabelle 11.

3.4 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A \cdot 10^4$
1.36	0.0700	0.0010	—1000	—70	—1070	0.24	2.3
1.44	691	019	—526	—55	—581	0.16	2.7
1.52	661	049	—204	—39	—243	0.08	3.3
1.60	124	586	—17	+19	+2	0	3.3
1.68	077	633	—16	+30	+14	—0.08	57
1.76	051	659	—15	+36	+21	—0.16	76

(Zu Tabelle 11.)

$$C = 1.6; i_0 = 0.0705$$

$$\alpha = 53.10^{-6} \Omega^{-1}$$

$$\sigma_m = 221 A/cm^2$$

$$\epsilon = 2.75.10^{-5} cm$$

$$F_k = 0.45.10^{-4} cm^2$$

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-4}$	$D.10^{-4}$
1.60	0.0124	1.53	0.65	—
1.68	077	0.59	1.70	1.15
1.76	051	0.26	3.85	2.15
1.84	046	0.21	4.76	0.91
1.92	040	0.16	6.25	1.49
2.00	036	0.13	7.7	1.45

$$B = 565.10^{-8}$$

Tabelle 12.

4.4 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-3}$	$D.10^{-3}$
1.18	0.0230	5.26	1.9	—
1.20	153	2.33	4.3	2.4
1.22	121	1.45	6.9	2.6
1.24	105	1.09	9.2	2.3
1.26	091	0.82	12.2	3.0
1.28	083	0.68	14.7	2.5

$$B = 782.10^{-8}$$

$$C = 1.2; i_0 = 0.0902$$

Tabelle 13.

5.4 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^6$	$i^{-2}.10^{-1}$	$D.10^{-1}$
1.10	0.0400	1600	62.5	—
1.12	230	525	190	(127)
1.14	165	272	367	187
1.16	13	169	592	225
1.18	115	132	758	166
1.20	10	100	1000	242
1.22	095	90	1110	(110)

$$B = 990.10^{-8}$$

$$C = 1.1; i_0 = 0.115$$

Tabelle 14.

E	i_0	C	$A \cdot 10^4$	$B \cdot 10^8$	ξ^5	σ
0.5	0.00801	11.0	5.0	5.0	2.1	55
1.0	0.0164	5.48	2.7	12.5	2.2	100
1.5	0.0276	2.3	2.3	29.4	1.6	160
2.0	0.0370	1.8	2.3	52.5	1.4	207
2.1	0.0390	2.1	—	280	—	210
2.4	0.0460	2.0	—	379	—	258
3.0	0.0600	2.4	3.2	600	3.5	214
3.4	0.0705	1.6	2.9	565	2.8	221
4.4	0.0902	1.2	—	782	—	200
5.4	0.115	1.1	—	990	—	208
W 4.4	—	—	2.58	—	2.44	—
W 5.4	—	—	2.34	—	2.44	—

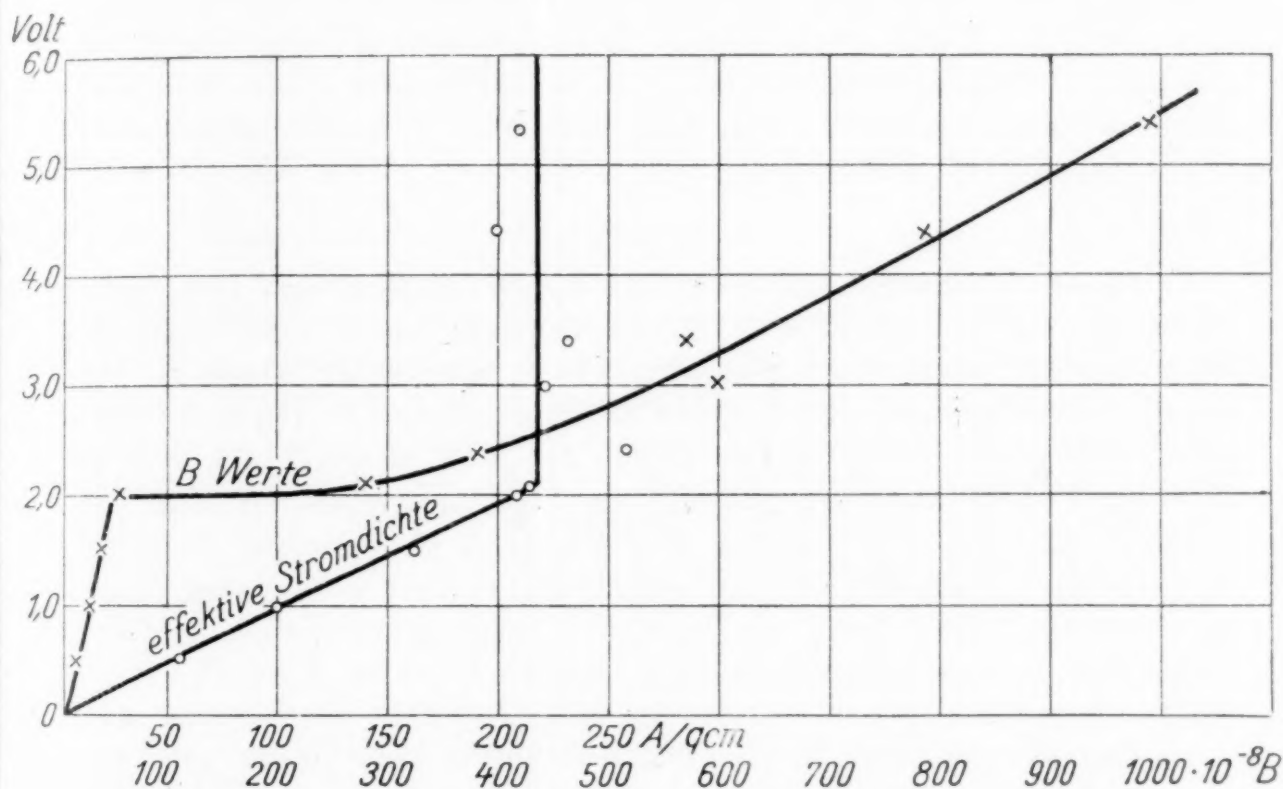


Fig. 8.

diese als möglicherweise mit der Stromstärke veränderliche Größe nur die Schichtdicke δ enthält. Sowohl die Konstante A , wie auch die aus den Konstanten C und A berechnete Schichtdicke δ sind in den Fehlergrenzen der Messungen über das ganze untersuchte Stromintervall konstant, dagegen zeigt sich die Konstante B , wie nach der Formel zu erwarten, von dem angelegten Potential stark abhängig. Auf Fig. 8 ist als Kurve a die Konstante B , als Kurve b die maximale Stromdichte mit der angelegten Spannung aufgetragen. Man sieht, daß bis zur wirksamen Spannung von 2 Volt die Konstante B geradlinig proportional der angelegten Spannung steigt. Aus der Formel für die Konstante $B = \frac{\alpha E F_0'^2 s}{k (1 - u)}$ geht hervor, daß dies der Fall

sein muß, wenn trotz Änderung der angelegten Spannung keine Änderung des anodischen Vorganges eintritt. Ebenso steigt in der Kurve *b* die maximale effektive Stromdichte bis zu diesem Punkt linear mit der angelegten Spannung an. Bei 2 Volt angelegter Spannung tritt eine sprunghafte Änderung der Konstanten *B* ein. Während sie bei 2 Volt 52 beträgt, springt sie bei 2.1 Volt auf 280. Der weitere Verlauf der Kurve für *B* ist kein rein linearer, sondern weist eine schwache Krümmung von der Abszissenachse auf. Dagegen bleibt die effektive maximale Stromdichte von diesem Wert ab konstant bei 220 Amp./cm². Verlängert man die Kurve von *B* nach rückwärts, so würde sie die Ordinatenachse bei ungefähr 1.95 Volt schneiden. Dieser Wert ist aber nichts anderes als die reversible Spannung des Bleiakkumulators. Das Nullpotential für diesen Vorgang hat sich also um 1.95 Volt gegenüber der Spannung des aktiven Bleis verschoben. Diese Verschiebung kann nur dadurch erklärt werden, daß am metallischen Blei ein effektiver Potentialsprung, wie aus der Kurve *b* hervorgeht, bei einer effektiven Stromdichte am Blei von rund 200 Amp./cm² eintritt.

Diese Versuche beweisen einwandfrei, daß das Blei unter Einwirkung verschiedener Stromdichten nicht etwa mit der Stromdichte steigende Potentialwerte annimmt, sondern daß es in dem Bereich der Untersuchung nur zwei Bleipotentiale gibt: $\varepsilon_h =$ zirka -0.3 (in der Figur als Null bezeichnet), welches Potential dem aktiven 2wertig in Lösung gehenden Blei entspricht, und $\varepsilon_h = +1.65$ (in der Figur 1.95, welches Potential dem passiv gewordenen Blei entspricht). Erst an diesem passiv gewordenen Blei geht ein neuer Vorgang vor sich, welcher nach den bekannten Versuchen von Elbs und Fischer nur darin bestehen kann, daß das Blei 4wertig in Lösung geht und daß die 4wertig in Lösung gehenden Blei-Ionen sofort zu Bleisuperoxyd hydrolysiert werden. Durch diese Hydrolyse $\text{Pb}^{++++} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$ treten in den Poren der Grenzschicht Wasserstoff-Ionen auf. Diese in der Grenzschicht sich bildende Schwefelsäure muß aber eine starke Steigerung der Leitfähigkeit in den Poren zur Folge haben. Betrachtet man

wiederum die Gleichung $B = \frac{\alpha E F_0'^2 s}{k(1-u)}$, so sieht man, daß *B* nicht nur dem angelegten Potential, sondern auch der Leitfähigkeit in den Poren proportional ist. Solange das Blei 2wertig in Lösung geht, ist die Leitfähigkeit gegeben durch die Löslichkeit des Bleisulfats in der Grenzschicht und beträgt theoretisch $36 \cdot 10^{-6}$. In der Tat sind alle Leitfähigkeitswerte, auch die bei höher angelegten Potentialen, welche aus der Konstante *B*, d. h. aus der ersten Bedeckung mit Bleisulfat erreicht worden sind, in dieser Größenordnung. In der folgenden Tabelle (15) sind die Leitfähigkeiten aus den Konstanten *B*

oberhalb des Potentials 2 Volt unter Zugrundelegung eines Mittelwertes für die noch freie Oberfläche von $4 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Es ergeben sich Zahlen in der Größenordnung von einigen $1000 \cdot 10^{-4} \Omega$. Die Werte zeigen einen deutlich sinkenden Gang, welcher wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die freie Fläche F_0' vom angelegten Potential nicht vollständig abhän-

Tabelle 15.

V	F_k	$\alpha \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$
0.5	0.24	0.36	1.0
1.0	0.27	0.72	1.25
1.5	0.12	0.38	1.9
2.0	0.8	0.38	2.6
2.1	—	—	7440
2.4	—	—	4270
3.0	0.5	1.61	4560
3.4	0.45	0.53	3900
4.4	—	(0.24)	5300
5.4	—	(0.27)	7300

gig ist. Eine Änderung der Fläche von $0.4 \cdot 10^{-4}$ auf $0.4 \cdot 10^{-4}$ genügt schon, um den Abfall zu erklären. Berechnet man die Leitfähigkeit unter Annahme dieses Ganges, ergeben sich die unter korr. angegebenen Werte, welche keinen systematischen Gang mehr zeigen und deren Schwankungen in den unvermeidlichen Versuchsfehlern liegen. Der Mittelwert $5500 \cdot 10^{-4}$ entspricht derjenigen einer konzentrierten Schwefelsäure. (15 oder 50%.) Sehr anschaulich ergibt sich der ungeheure Sprung in der Leitfähigkeit in der Zusammenstellung der Tabelle 16, in welcher die erste Kolonne das angewandte Poten-

Tabelle 16.

V	$B \cdot 10^8$	$E-1.95$	$B/E-1.95$	$\alpha \cdot 10^4$	$K_{\text{korr.}}$
2.1	280	0.15	1.86	7440	7440
2.4	379	0.45	0.85	3400	4270
3.0	600	1.05	0.57	2280	4560
3.4	565	1.45	0.39	1560	3900
4.4	782	2.45	0.32	1280	5300
5.4	990	3.45	0.29	1160	7300

tial, die 2. die aus der Flächenbeziehung berechnete freie Oberfläche beim Übergang, die 3. die aus der Leitfähigkeit und die 4. Kolonne die aus der Tiefenbeziehung berechneten Werte von bis zu einem angelegten Potential von 2 Volt, vollständig in die Größenordnung der Leitfähigkeit gesättigter Bleisulfatlösung $0.36 \cdot 10^{-4}$ fallen. Oberhalb dieses angelegten Potentials konnte bei 3 und 3.4 diese Leitfähigkeit ebenfalls noch berechnet werden, und die gleiche Größenordnung ist ein Beweis dafür, daß im Anfang diese Bedeckung nur durch 2wertiges Inlösungsgen von Blei erfolgt. Dagegen zeigen die aus der Konstante B

berechneten Werte oberhalb 2 Volt den oben erwähnten Sprung auf das ungefähr 10.000fache. Die eingeklammerten Werte bei 4.4 und 5.4 Volt sind aus der Berechnung der Wiederanstiegs-kurve erhalten, auf welche im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Die Wiederanstiegs-kurve.

Wie aus Figur 7 ersichtlich, zeigt die Stromdichte-Zeit-kurve während der Bedeckung mit Bleisuperoxyd einen starken Anstieg. Die rechnerische Behandlung dieses Wiederanstiegs ergibt sich aus folgender Überlegung:

Die Leitfähigkeit in den Poren, in welchen das Blei 4wertig in Lösung geht, ergibt sich nach den vorherigen Entwicklungen ungefähr 10.000mal so groß als die in den Poren, in welchen noch Bleisulfatbildung vor sich geht. Weiterhin ist die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd, welches einen Halbmalleiter darstellt, der Leitfähigkeit des festen Bleisulfats gegenüber unendlich groß zu setzen. In dem Gebiet des Anstiegs kann also der Anteil der schon in Bleisuperoxyd umgewandelten Bedeckung für die Bestimmung des Widerstandes als sehr groß angenommen werden. Widerstandsbestimmend kommen lediglich die noch mit Bleisulfat bedeckten Stellen in Betracht. Für die Bedeckung mit einem praktischen Nichtleiter war die Formel $t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right]$ aufgestellt worden, welche auf der Differentialgleichung $dF \cdot s \delta = k i d t$ beruht. Im vorliegenden Fall muß man natürlich dF mit entgegengesetztem Vorzeichen einsetzen, weil ja eine Aufdeckung der Fläche erfolgt. Da alle anderen Bestimmungsstücke für die Gleichung dieselben bleiben, muß für die Wiederanstiegs-kurve dieselbe Gleichung nur mit dem entgegengesetzten Vorzeichen genommen werden. Eine absolute Auswertung der Gleichung ist deshalb unmöglich, weil bei dem asymptotischen Gang der Kurve eine Bestimmung der Konstanten C , welche ja einer Bestimmung des Zeitpunktes entspräche, bei welcher die Bedeckung vollständig in Bleisuperoxyd übergegangen ist, nicht möglich ist. Dagegen läßt sich die Konstante A der Gleichung dadurch auswerten, daß man für gleiche Zeitabschnitte die Werte der hyperbolischen und logarithmischen Funktion ermittelt und auf diese Art A berechnet. Die Berechnung ist in den Tabellen 17 und 18 durchgeführt. Bei der Berechnung wurde der Zeitpunkt des Wendepunktes der Kurve als t_0 eingesetzt und die weitere Zeitdifferenz darauf bezogen. Die Konstanten zeigen über sehr beträchtliche Zeit- und Stromintervalle und über den ganzen Zeit- und Stromverlauf des ganzen Anstieges eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den Mittelwerten der Konstanten berechnen sich die in den Tabellen eingeklammert angeführten Werte von z , welche wiederum in der Größenord-

Tabelle 17.

4.4 Volt, Wiederaanstieg.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$A \cdot 10^3$
0.05	0.0088	0.02175	— 46	+30	— 16	3.12
0.15	136	1695	— 59	+ 7	— 52	2.90
0.25	176	1300	— 77	—10	— 87	2.88
0.35	216	900	—111	—29	—140	2.50
0.45	232	740	—135	—38	—173	2.60
0.55	243	630	—159	—44	—203	2.71
0.65	256	500	—200	—53	—253	2.57
0.75	264	420	—238	—60	—298	2.52
0.85	272	340	—294	—68	—362	2.35
0.95	277	290	—345	—74	—419	2.27
1.05	280	260	—384	—78	—462	2.27
1.15	282	240	—416	—81	—497	2.31

$$A = 2.58 \cdot 10^{-3}$$

$$z = \frac{s \vartheta^2}{K (1 - u) w_0} \cdot \frac{1}{A} = 24.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

Tabelle 18.

5.4 Volt, Wiederaanstieg.

t	i	$i - i_0$	H	L	$H + L$	$A \cdot 10^3$
0.08	0.0285	0.0270	— 37	— 0.5	— 37.50	2.13
0.12	345	210	— 48	— 5	—53	2.27
0.22	430	125	— 80	—13	—93	2.37
0.32	468	082	—122	—18	—140	2.29
0.42	486	069	—145	—20	—165	2.54
0.52	501	054	—185	—23	—208	2.50
0.62	511	044	—228	—26	—254	2.44
0.72	524	031	—323	—30	—353	2.32
0.82	532	023	—435	—33	—468	2.18

$$A = 2.34 \cdot 10^{-3}$$

$$z = 27 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

nung der Leitfähigkeit der gesättigten Bleisulfatlösung liegen. Gerade diese letzte Feststellung ist außerordentlich wichtig und interessant, denn sie beweist, daß die Umwandlung aktiv-passiv nicht schlagartig auf der ganzen Oberfläche eintritt, sondern daß während des Wiederaanstiegs einzelne Teile der Bleioberfläche noch aktiv sind und erst, sukzessive von der hohen Stromdichte erfaßt, passiv werden.

Folgerungen für die Theorie des Bleiakкумуляtors.

Durch die vorstehenden Versuche ist die anodische Formierung einer Bleielektrode in Akkumulatorensäure als ein

Phänomen nachgewiesen, welches unter den Begriff der chemischen Passivität fällt. Für die thermodynamische Theorie des Bleiakkumulators, wie sie von Dolezalek⁸ entwickelt wurde, ist der Mechanismus der Formierung natürlich gleichgültig. Dagegen macht die Tatsache, daß das Blei unter der Bleisuperoxyddecke chemisch passiv ist, die Haltbarkeit der positiven Akkumulatorenplatte leichter verständlich. In der Platte wirkt für die Selbstentladung ein Lokalelement, passives Blei-Schwefelsäure-Bleisuperoxyd. Wenn hier das Blei aktiv wäre, so müßte die Platte einer außerordentlich schnellen Zerstörung anheimfallen, indem sich durch Lokalströme Bleisulfat bildet. Befindet sich aber das Blei in dem passiven Zustand, so muß vor Eintritt dieser Selbstentladung ein Bleiteilchen in den aktiven Zustand zurückfallen. Dieses Bleiteilchen wird aber sofort Anode eines Lokalstromes, der bei der guten Leitfähigkeit natürlich sehr groß ist und wahrscheinlich die von uns festgestellt passivierende Stromdichte von 200 Amp./cm² übersteigt. Durch diese Stromdichte wird aber das Bleiteilchen selbst wieder passiv, ehe es in den aktiven Zustand vollständig zurückfällt. Ist durch irgendeinen Zufall die Lokalstromdichte kleiner, so wird das Teilchen aktiv und wird mit der entsprechenden Menge Bleisuperoxyd in Sulfat übergehen. Die Konkurrenz dieser beiden Vorgänge erklärt zwanglos die relative Beständigkeit der positiven Platte. Weiterhin folgt aber daraus, daß jeder aktivierende Einfluß, z. B. Anwesenheit von Chlor-Ionen, nur in Spuren die Platte rasch zerstören lassen, da in diesem Fall für die Aufrechterhaltung des passiven Zustandes ganz andere Bedingungen gelten, als sie in der reinen Schwefelsäure vorhanden sind. In dieses Kapitel gehört die schnelle Formierung mit Hilfe von Perchlorat; auch hier tritt, wenn das Perchlorat nicht ausgewaschen wird, eine rasche Zerstörung der Platte ein. Wir beabsichtigen, die hier vorliegenden Erscheinungen unter dem oben entwickelten Gesichtspunkt noch näher zu studieren.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des anodischen Verhaltens von Blei in Akkumulatorensäure nach der Methode der Messung von Strom-Zeitkurven bei konstantem Potential, hat folgende Resultate ergeben:

1. Die aus den Messungen abgeleitete Stromdichte-Spannungskurve hat vollständig denselben Charakter wie die in anderen Fällen — Eisen, Nickel und Chrom — aufgestellten Stromdichte-Spannungskurven. Entsprechend der schweren Löslichkeit des die primäre Deckschicht bildenden Bleisulfats,

⁸ F. Dolezalek, Zur Theorie des Bleiakkumulators, W. Knapp, Halle a. S.

sind die Passivierungszeiten sehr klein; die spezifische Passivierung beträgt 0.15 Sekunden.

2. Zwischen Anfangsstromdichte- und Passivierungszeit besteht die Beziehung $\log t = \log 0.75 - 1.075 \log \frac{i_0}{F_0}$. Der Exponent n , der in anderen Fällen in der Größenordnung von 2 ist, ist hier gleich 1, was aus der schweren Löslichkeit des die Deckschicht bildenden Bleisulfats erklärt werden kann.

3. Die Strom-Zeitkurven, welche durchwegs mit dem Oszillographen aufgenommen wurden, lassen sich sämtliche nach dem Bedeckungsgesetz auswerten. Bis zu einer wirksamen Spannung von 2 Volt ergibt sich die Gültigkeit der einfachen Gesetze für Bedeckungspassivität, wobei das Potential des unterliegenden Bleis — 0.3 Volt und die Leitfähigkeit in den Poren sich zu ungefähr $36 \cdot 10^{-6}$ der Leitfähigkeit einer gesättigten Bleisulfatlösung ergibt. Die freie Oberfläche beim Übergang vom Flächenbedeckungsgesetz zum Tiefenbedeckungsgesetz ergibt sich aus beiden Gesetzen in Übereinstimmung zu ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$. Bis zu 2 Volt ist also die n . Bedeckungspolarisation vorhanden. Oberhalb 2 Volt bleibt die Flächenbedeckungsbeziehung die gleiche. Bei Berechnung der Konstanten der Tiefenbedeckung ergibt sich jedoch eine sprunghafte Änderung und ein vollständig anderer Verlauf der Kurve. Während beim Auftragen von B mit der wirksamen Spannung unterhalb 2 Volt ein deutliches Ansteigen, welches die Abszissenachse beim reversiblen Potential des 2wertigen Bleis schneidet, zu erkennen ist, schneidet die entsprechend aufgetragene Kurve von B die Potentialachse 1.95 Volt höher, also bei einem Potential, welches dem reversiblen Potential des Bleiakкумуляtors entspricht. Während bis zu diesem Punkt die effektive, maximale Stromdichte linear mit der Spannung ansteigt, bleibt sie von hier ab konstant auf einen Wert von ungefähr 200 Amp./cm². Die aus der Konstante B oberhalb 2 Volt erhaltenen Leitfähigkeitswerte sind jene der Akkumulatorensäure selbst. Dieser Tatsachenkomplex kann nur so erklärt werden, daß bei einem wirksamen Potential von etwa 2 Volt ein Potentialsprung am Bleimetall selbst eintritt; dieses hohe Potential entspricht dem Vorgang des 4wertigen Inlösengehens des Bleis. Die Steigerung der Leitfähigkeit erklärt sich durch sofortige Hydrolyse der in Lösung gehenden 4wertigen Blei-Ionen.

Auch der bei hohem angelegtem Potential rasch vor sich gehende Anstieg der Stromstärke, welcher auf Umwandlung der gesamten Bedeckung im Bleisuperoxyd beruht, war der Berechnung zugänglich. Aus dieser Berechnung ergibt sich, daß bei dieser Umwandlung in den Poren der noch aus Bleisulfat bestehenden Bedeckung die Leitfähigkeit einer gesättigten Bleisulfatlösung entspricht.

Die Messungen bestätigen die Theorie, daß die chemische Passivierung in einer Umwandlung der Metalloberfläche beruht, worauf ein anderer Vorgang, in diesem Fall höherwertiges Inlösungsgehen, stattfindet. Für die Theorie der Formierung des Bleiakkumulators beweisen diese Versuche die Richtigkeit der seinerzeit von Elbs vertretenen Meinung, daß die Formierung im Anfang darin besteht, daß das Blei 4wertig in Lösung geht und die 4wertigen Blei-Ionen durch Hydrolyse Bleisuperoxyd ergeben.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen X

Über das Zeitgesetz der Selbstpassivierung

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

Aus dem Institut für chemische Technologie anorg. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In einer Arbeit über den Einfluß der Deckschichten auf das Potential eines Metalles hat der eine von uns gezeigt¹, daß die Deckschicht eines Metalles einen Einfluß auf das meßbare Potential hat, u. zw. ist das gemessene Potential edler als das reversible Potential des Metalles. Diese Potentialverschiebung läßt sich, wie dort angegeben, aus der Größe der abgedeckten und freien Fläche, der Leitfähigkeit der Deckschicht und des Elektrolyten in den Poren sowie der Potentialdifferenz zwischen Metall und Deckschicht berechnen.

$$\varepsilon = e_m - \frac{(e_m - e_s) \kappa' F}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F} \quad (1)$$

Diese Theorie erklärt die Passivitätserscheinungen, welche wir als Selbstpassivierung bezeichnen, und welche sich z. B. in der Verschiebung des Potentials frisch abgeschmirgelter und an der Luft gealterter Metallelektroden zeigt, durch den Einfluß der Bedeckung auf das der Messung zugängliche Potential, welches wir in Hinkunft als Effektivpotential bezeichnen wollen.

In vielen Fällen läßt sich diese Potentialänderung (Selbstpassivierung) zeitlich verfolgen; derartige Messungen an Chrom-Eisenlegierungen sind z. B. von T a m m a n n und S o t t e r² und von M e y e r - R ö s c h³ gemacht worden.

Die oben angeführte Formel zeigt den Einfluß einer vollständig ausgebildeten, sich nicht mehr ändernden Deckschicht auf das Effektivpotential. Da in der Formel als entscheidende Größe der Wert der abgedeckten und freien Fläche erscheint, so muß natürlich eine zeitliche Änderung dieser Bedeckung einen Einfluß auf das Effektivpotential haben. Qualitativ läßt sich nach den in den angezogenen Arbeiten berechneten Richt-

¹ W. J. Müller, Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 53, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 221.

² T a m m a n n u. S o t t e r, Z. anorg. u. allg. Chem. 127, 1923, S. 264.

³ M e y e r u. R ö s c h, Archiv f. Eisenhüttenwesen, 11. Jahrg., 29, 1928.

zahlen für diesen Effekt folgendes voraussagen. Da das Material der Bedeckung und der Elektrolyt sich hier nicht oder nur sehr wenig ändern, kommt nur das Verhältnis von abgedeckter zu freier Fläche in Betracht. In der angezogenen Arbeit wurde gezeigt, daß ein merklicher Effekt der Bedeckung auf das Potential erst dann eintritt, wenn die freie Fläche nur mehr einen geringen Bruchteil der Gesamtfläche beträgt. Eine stärkere Ausbildung der Deckschicht führt in Übereinstimmung mit den Tatsachen zu einer wesentlichen Veredlung des Effektivpotentials.

Im nachstehenden soll nun versucht werden, aus dieser qualitativen Betrachtung eine quantitative Beziehung zu der zeitlichen Änderung des Effektivpotentials mit der Zeit zu gewinnen. Die einfache Annahme, welche wir zu diesem Zweck zugrunde legen, ist die, daß das Wachstum der bedeckenden Schicht der Größe des jeweilig vorhandenen Lokalstromes proportional ist. In diesem Falle können die Formeln für die anodische Passivierung angewendet werden, wobei lediglich an Stelle der äußeren Stromdichte i die nach den in den angegebenen Arbeiten angegebenen Formeln ermittelte Lokalstromdichte zu setzen ist.

Für die anodische Passivierung war in unserer Arbeit⁴ die Gültigkeit des Gesetzes

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right], \quad (2)$$

das wir als Flächenbedeckungsgesetz bezeichnen, nachgewiesen. Im vorliegenden Fall ergibt sich für die Stärke des Lokalstromes aus dem Ansatz

$$e_m + e_s = i(w_1 + w_2). \quad (3)$$

Werden für w_1 und w_2 die dort angegebenen Werte eingesetzt, erhält man

$$i = \frac{e_m - e_s}{\frac{z}{\alpha(F_0 - F)} + \frac{z}{\alpha' F}}. \quad (4)$$

Dieser Strom bewirkt eine weitergehende Bedeckung, für welche

$$s z dF = k i dt \quad (5)$$

gilt (vgl. Theorie der Passivitätsercheinungen I). Setzt man in dieser Gleichung den Wert für i aus Gleichung 4 ein, so erhält man

$$s z dF = \frac{k(e_m - e_s) dt}{z \left[\frac{1}{(\alpha F_0 - F)} + \frac{1}{\alpha' F} \right]}. \quad (6)$$

⁴ Müller u. Konopieky, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 711, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 711.

Durch Trennung der Variablen erhält man

$$\frac{dF}{\kappa(F_0 - F)} + \frac{dF}{\kappa' F} = \frac{k(e_m - e_s)}{s\zeta^2} dt \quad (7)$$

oder integriert

$$-\frac{1}{\kappa} \ln(F_0 - F) + \frac{1}{\kappa'} \ln F = C + At. \quad (8)$$

In dieser Gleichung stehen außer den Flächen nur absolut bestimmbare Größen. Nun können wir aus der Gleichung 1 $F_0 - F$ isolieren und erhalten

$$F_0 - F = \frac{\kappa' F}{\kappa} \frac{\varepsilon - e_s}{e_m - \varepsilon}. \quad (9)$$

Bei der Weiterbehandlung dieser Gleichung ist, wie oben betont, zu bemerken, daß die Gleichung 1 erst bei einer Restfläche von etwa 10^{-2} cm^2 eine merkliche Änderung des Potentials erscheinen läßt. Man kann also die Glieder mit F zusammennehmen und als konstant betrachten. Die Integrationskonstante dieser Gleichung bestimmt sich aus den Anfangsbedingungen; zur Zeit $t = 0$ (im Moment des Eintauchens) ist eine Bedeckung von einer Größe F_a vorhanden; das in diesem Moment gemessene Potential würde ε_a betragen. Durch Einführen der Anfangsbedingungen in Gleichung 8 und Zusammennehmen der entsprechenden Glieder erhält man

$$\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\kappa}{\kappa'} + \frac{1}{\kappa} \ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s} = -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{F_a}{F} + \frac{1}{\kappa'} \ln \frac{F_a}{F} + \frac{1}{\kappa} \ln \frac{e_m - e_a}{e_a - e_s} + At. \quad (10)$$

Der Ausdruck $\ln \frac{\kappa}{\kappa'}$ ist selbstverständlich konstant. Der Ausdruck F_a/F konvergiert bei fortschreitender Bedeckung sehr schnell gegen den Wert von F_a und ist infolgedessen ebenfalls konstant. Der Ausdruck $\ln \frac{e_m - e_a}{e_a - e_s}$ ist definitionsgemäß eine Konstante. Nimmt man die Konstanten zusammen, so erhält man

$$t = M + N \log \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s} \quad (11)$$

als Gesetz für die zeitlichen Änderungen des Effektivpotentials bei fortschreitender Bedeckung. Nach diesem Ausdruck muß also der Logarithmus von $\frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ eine lineare Funktion der Zeit sein. In diesem Ausdruck ist e_m , das reversible elektrolytische Potential des Metalles, sicher konstant, weil ja die Konzentration des Elektrolyten in den Poren schon dadurch, daß es sich

um eine Sättigungskonzentration handelt, konstant ist. Dagegen braucht e_s a priori nicht konstant zu sein, und es ist zu untersuchen, unter welchen Umständen die in der Formel vorausgesetzte Konstanz von e_s vorhanden ist. Hierbei ist davon auszugehen, daß e_s als Potential an einer unangreifbaren Elektrode bestimmt ist durch die Konzentration eines bestimmten Stoffes, z. B. H_2 , in der Grenzschicht. Durch die Wirkung der Lokalströme tritt an dieser Elektrode Depolarisation ein, d. h. der depolarisierend wirkende Stoff wird durch die Wirkung des Stromes weggenommen und wird erneuert durch die natürliche Diffusion dieses Stoffes an die Elektrode. Das Potential ist also dann konstant, wenn die durch die depolarisierende Menge des Stromes verschwindende Menge des Depolarisators gleich ist der durch die Diffusion der zugeführten Menge. Dies gilt für alle Fälle, wo die depolarisierende Wirkung der Gesamtkonzentration des depolarisierten Stoffes proportional ist, d. h. für den Fall, daß gelöster Sauerstoff depolarisierend wirkt. Wirkt depolarisierend eine Oxydationskette vom Typus $Fe^{+++} + Fe^{++}$, so ist praktisch ein weit größerer Konstanzbereich zu erwarten, weil in diesem Fall nach den Untersuchungen von Peters⁵ u. a. das Potential über ein ziemlich weites Konstanzbereich $Fe^{+++} + Fe^{++}$ konstant bleibt.

Da in dem vorliegenden Fall der Schichtelektrode von außen keinerlei Potential aufgezwungen wird, bewegt man sich über ein ziemlich weites Gebiet in einem Reststromgebiet, in welchem das Potential praktisch konstant ist. Ausnahmen werden dann eintreten, wenn die Elektrode, wie dies z. B. bei aktivem Chrom und Chromlegierungen der Fall ist, im Anfang Wasserstoff entwickelt. Dadurch tritt in der ganzen Umgebung der Elektrode, also auch an der Deckschicht, eine Sättigung des Elektrolyten mit Wasserstoff ein, welche abklingt, wenn die Lokalstromstärke klein wird. In solchen Fällen wird man also eine Änderung des Ausdruckes mit der Zeit finden, u. zw. in der Weise, daß die zur Erreichung eines bestimmten Effektivpotentials notwendige Zeit größer wird, d. h. die Differenz des logarithmischen Ausdruckes für gleiche Zeiten werden in diesem Fall im Anfang kleiner sein.

Zur Prüfung ist es also notwendig, das elektrolytische Potential des Metalles und das Endpotential (Schichtpotential), das es in dem betreffenden Elektrolyten annimmt, zu kennen. Als reversibles elektrisches Potential des Metalles kann, ohne große Bedenken, das Einzelpotential eingesetzt werden, weil in den Poren der Schicht immer eine gewisse Sättigung an Metallionen vorhanden ist und kleine Änderungen der Größe e_m auf die Größe des resultierenden Ausdruckes nur geringen Einfluß haben. Leider ist eine direkte, unabhängige Bestimmung des Schichtpotentials e_s bis jetzt nicht möglich. Praktisch bedeutet

⁵ Peters, Z. physikal. Chem. 26, 1898, S. 193; Maitland, Z. Elektrochem. 21, 1906, S. 263.

e_s dasjenige Potential, welches die Elektrode zeigen würde, wenn sie vollständig mit einer Schicht bedeckt ist, d. h. wenn der Korrektionskoeffizient gleich 1 geworden ist. Wir haben diesen Wert praktisch als jenen Potentialwert ermittelt, dem das Effektivpotential nach Verlauf der Potential-Zeitkurve asymptotisch zustrebt.

Bei den von uns betrachteten Beispielen liegt dieser Wert einige Millivolt über den letzt beobachteten Potentialwerten. Im nachstehenden sind drei Kurven für den Stromabfall von Aluminium in destilliertem Wasser, n. Natriumphosphat und $\frac{1}{10}$ Natriumbikarbonatlösung gegeben. Als Elektrode wurde

Tabelle 1.

Aluminium in dest. Wasser.

$$e_0 = -1.50; e_s = 0.400.$$

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.
0	0.87	0.63	0.47	0.127	—
4	0.73	0.77	0.33	0.368	0.241
8	0.60	0.90	0.20	0.653	0.285
12	0.50	1.00	0.10	1.000	0.347
16	0.45	1.05	0.050	1.322	0.322
20	0.430	1.07	0.030	1.553	0.231
24	0.420	1.08	0.020	1.733	0.180
28	0.413	1.09	0.013	1.922	0.189
32	0.409	1.09	0.007	2.193	0.271
36	0.406	1.09	0.005	2.339	0.146
40	0.403	1.10	0.003	2.561	0.222
					Mittel 0.243

Tabelle 2.

Aluminium in n. Phosphat.

$$e_0 = -1.50; e_s = -0.400$$

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.
0	0.94	0.56	0.54	0.018	—
5	0.80	0.70	0.40	0.243	0.225
10	0.65	0.85	0.25	0.532	0.289
15	0.57	0.93	0.17	0.737	0.206
20	0.49	1.01	0.09	1.050	0.312
25	0.46	1.04	0.06	1.24	0.19
30	0.43	1.07	0.03	1.55	0.31
35	0.42	1.08	0.02	1.73	0.18
40	0.41	1.09	0.01	2.04	0.31
45	0.405	1.09	0.005	2.34	0.30
					Mittel 0.232

Tabelle 3.

Al in $n/10$ NaHCO_3 .

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.
0	0.93	0.57	0.53	0.02	—
5	0.66	0.84	0.26	0.50	0.48
10	0.46	1.04	0.06	1.22	0.72
15	0.43	1.07	0.03	1.58	0.36
20	0.415	1.085	0.015	1.82	0.24
25	0.407	1.093	0.007	2.38	0.56
30	0.403	1.097	0.003	2.98	0.60
					Mittel 0.49

ein Aluminiumdraht von 1 mm Durchmesser, welcher mit Pizein in ein Glasrohr eingekittet war und etwa 2 cm freie Länge hatte. Der Draht wurde vor dem Einsetzen in den Elektrolyten abgeschmirgelt, rasch eingetaucht und mit der Potential-

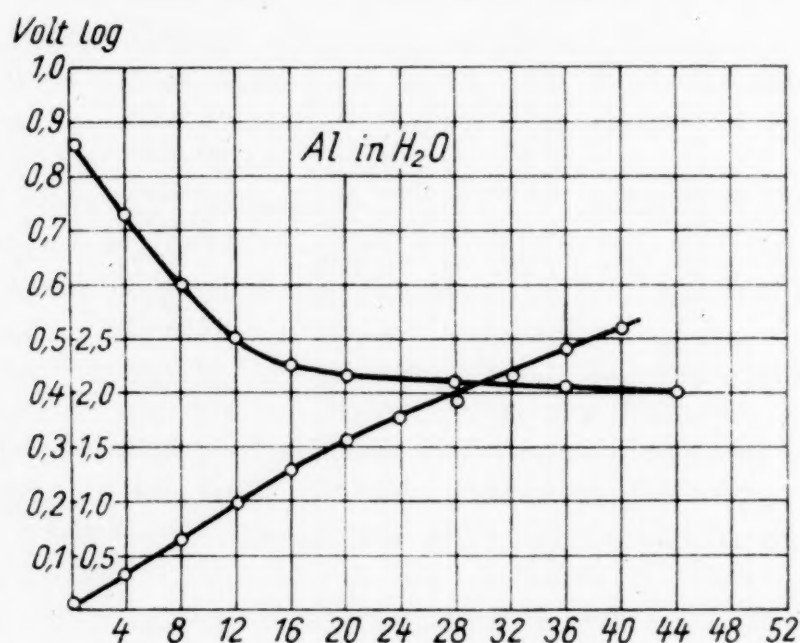


Fig. 1.

messung, welche mit einem Röhrenvoltmeter vorgenommen wurde, begonnen. Die beobachteten Punkte, welche sich zu einer kontinuierlichen Kurve zusammenschlossen, sind in den Tabellen in Spalte 1 und 2 eingetragen. Spalte 3 und 4 enthält die Differenzen $e_m - \varepsilon$ und $\varepsilon - e_s$, die Spalte 5 den Logarithmus $\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ und die Spalte 6 die Differenzen für gleiche Zeitabschnitte. Fig. 1 zeigt als Kurve *a* das Potential mit der Zeit und als Kurve *b* den Verlauf des Ausdruckes $\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ mit der Zeit.

Die Konstanten zeigen, absolut genommen, eine ziemlich große Schwankung. Der mittlere Fehler berechnet sich zu

$\pm 10\%$. Der verhältnismäßig große Fehler erklärt sich aus der Größe der Differenz $\varepsilon - e_s$, welche, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, an der Grenze der Meßgenauigkeit steht. Wichtig für die Beurteilung des Resultates ist, daß die Konstanten trotz des verhältnismäßig großen Zeit- und Spannungsintervalls keinen systematischen Gang zeigen.

In den nachstehenden Tabellen geben wir die Auswertung der Kurven, welche von Tammann und Sotter a. a. O. publiziert wurden. In der Arbeit von Tammann und Sotter war der Kurvenverlauf so dargestellt, daß die gesamte Kurve in zwei logarithmische Gerade zerlegt war. Die Tatsache, daß die hier abgeleitete Beziehung über den Bereich der beiden logarithmischen Geraden gilt, beweist unseres Erachtens, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse besser wiedergibt als die von Tammann und Sotter gewählte Darstellung. Hier wurde so verfahren, daß die Kurven ausgemessen und tabelliert wurden. Als e_m wurde das von Tammann und Sotter jeweils ermittelte aktive Potential eingesetzt, das e_s wurde in der

Tabelle 4.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	0.030	0.410	0.526	-0.110	0.330	2	6.1
4	0.200	0.580	0.356	+0.200	0.225	2	8.9
6	0.300	0.680	0.256	+0.425	0.225	2	8.9
8	0.385	0.765	0.171	+0.650	0.208	2	9.6
10	0.442	0.822	0.114	+0.858	0.298	5	16.8
15	0.495	0.875	0.060	1.156	0.244	5	20.5
20	0.520	0.900	0.036	1.400	0.360	6	16.7
26	0.540	0.920	0.016	1.760	0.295	13	44
40	0.549	0.928	0.008	1.055	0.438	10	22.8
50	0.553	0.933	0.003	2.493	0.477	10	21.0
60	0.555	0.935	0.001	2.970	—	—	175.3
$e_0 = -0.38$		$e_0 - e_s = 0.936$		M Mittel 17.5			
$e_s = +0.556$							

Tabelle 5.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
1	-0.05	0.330	0.600	-0.260	0.560	4	7.1
5	+0.24	0.620	0.310	+0.300	0.550	5	9.1
10	+0.435	0.815	0.115	0.850	0.395	5	12.7
15	+0.500	0.880	0.050	1.245	0.27	5	18.5
20	+0.522	0.902	0.028	1.51	0.28	10	35.7
30	+0.535	0.915	0.015	1.785	0.28	10	35.7
40	+0.542	0.922	0.008	2.062	0.43	10	23.3
50	+0.547	0.927	0.003	2.49	0.48	10	20.8
60	+0.549	0.929	0.001	2.967	—	—	162.0
$e_0 = -0.38$		$e_0 - e_s = 0.930$		M Mittel 20.4			
$e_s = +0.550$							

Tabelle 6.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
1	-0.05	0.330	0.610	-0.27	—	—	—
5	+0.31	0.690	0.250	+0.44	0.71	4	5.6
10	0.46	0.840	0.101	0.92	0.48	5	10.4
15	0.52	0.900	0.041	1.34	0.42	5	11.9
20	0.545	0.925	0.016	1.76	0.42	5	11.9
30	0.550	0.930	0.011	1.93	0.17	10	59
40	0.555	0.935	0.006	2.19	0.26	10	38
50	0.559	0.939	0.002	2.67	0.48	10	21
60	0.560	0.940	0.001	2.97	0.30	10	33

} 33

$e_0 = -0.38$
 $e_s = +0.561$

$e_0 - e_s = 0.941$ M Mittel 20.1

Tabelle 7.

Fig. 9, Kurve 1.

$$e_0 = -0.90; e_s = -0.02.$$

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.76	0.24	0.74	-0.49	0.39	3	7.7
5	-0.51	0.39	0.49	-0.10	0.34	5	14.7
10	-0.34	0.56	0.32	+0.24	0.29	5	17.2
15	-0.22	0.68	0.20	0.53	0.27	5	18.5
20	-0.14	0.76	0.12	0.80	0.30	10	33.3
30	-0.085	0.815	0.065	1.10	0.22	10	45.4
40	-0.06	0.84	0.04	1.32	0.31	10	32.2
50	-0.04	0.86	0.02	1.63	0.31	10	32.2
60	-0.03	0.87	0.01	1.94	—	—	—

} 143.1 = 35.8

$e_0 - e_s = 0.880$

Tabelle 8.

Fig. 9, Kurve 2.

$$e_0 = -0.90; e_s = +0.13.$$

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.24	0.66	0.37	0.25	0.42	3	7.15
5	-0.05	0.85	0.18	0.67	0.13	5	38
10	-0.01	0.89	0.14	0.80	0.08	5	62.5
15	+0.02	0.92	0.11	0.92	0.10	5	50
20	0.04	0.94	0.09	1.02	0.19	10	52.5
30	0.07	0.97	0.06	1.21	0.18	10	55.5
40	0.09	0.99	0.04	1.39	0.31	10	31.2
50	0.11	1.01	0.02	1.70	0.29	10	34.5
60	0.12	1.02	0.01	2.01	—	—	—

} 325.2 = 46.5

$e_0 - e_s = 1.030.$

Tabelle 9.
Fig. 10, Kurve 1.
 $e_0 = -0.40$; $e_s = +0.29$.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.20	0.20	0.51	-0.41	—	—	—
4	-0.05	0.35	0.36	0.0	0.41	2	4.9
6	+0.05	0.45	0.26	+0.24	0.24	2	8.2
8	0.14	0.54	0.17	0.50	0.26	2	7.7
10	0.17	0.57	0.14	0.61	0.11	2	18.2
15	0.195	0.59	0.12	0.69	0.09	5	55.6
20	0.225	0.62	0.09	0.84	0.15	5	33.3
30	0.25	0.65	0.06	1.03	0.19	10	52.5
40	0.27	0.67	0.04	1.22	0.19	10	52.5
50	0.285	0.685	0.025	1.44	0.22	10	45.5
60	0.30	0.70	0.01	1.84	0.40	10	(15)

$239.4 = 47.9$

$e_0 - e_s = 0.69$

Tabelle 10.
Fig. 10, Kurve 2.
 $e_0 = -0.40$; $e_s = +0.41$.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.05	0.35	0.465	-0.12	0.21	2	9.6
4	+0.05	0.45	0.365	+0.09	0.18	2	11.2
6	0.13	0.53	0.285	0.27	0.18	2	11.2
8	0.20	0.60	0.215	0.45	0.13	2	15.4
10	0.245	0.645	0.170	0.58	0.16	5	31.3
15	0.29	0.69	0.125	0.74	0.14	5	35.6
20	0.32	0.72	0.095	0.88	0.18	10	55.5
30	0.35	0.75	0.065	1.06	0.23	10	43.5
40	0.375	0.775	0.04	1.29	0.31	10	32.5
50	0.39	0.795	0.02	1.60	0.61	10	(16.4)
60	0.41	0.81	0.005	2.21	—	—	—

$198.4 = 39.7$

$e_0 - e_s = 0.81$

Tabelle 11.
Fig. 10, Kurve 3.
 $e_0 = -0.40$; $e_s = +0.41$.

t	ε	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	+0.07	0.47	0.47	—	—	—	—
4	0.21	0.61	0.33	+0.27	0.27	2	7.4
6	0.295	0.695	0.245	0.45	0.18	2	11.2
8	0.37	0.77	0.17	0.65	0.20	2	10.0
10	0.42	0.82	0.12	0.83	0.18	2	11.2
15	0.48	0.88	0.06	1.17	0.34	5	14.7
20	0.51	0.91	0.03	1.48	0.31	5	16.1
30	0.528	0.918	0.012	1.89	0.41	5	24.4
40	0.538	0.938	0.002	(2.67)	(0.78)	10	17.8
50	0.54	0.94	—	—	—	—	—
60	0.54	0.94	—	—	—	—	—

$100.4 = 14.4$

$e_0 - e_s = 0.94$

oben erwähnten Weise ermittelt. Die ersten drei Tabellen beziehen sich auf Messungen in Luft, Tabellen 7—11 auf den jeweiligen Elektrolyt, welcher meistens reduzierende Zusätze enthielt. Ein Blick auf die berechneten Differenzen zeigt, daß dieselben in den ersten 10—20 Minuten einen steigenden Gang haben, von da ab aber in den Fehlergrenzen der Messungen eine gute Konstanz aufweisen.

Die Kurven von T a m a n n und S o t t e r sind auf die Art gewonnen, daß nach kurzer kathodischer Polarisation (Wasserstoffentwicklung) die Elektroden sich selbst überlassen wurden. Nach dem oben Auseinandergesetzten war hier ein Gang der Konstanten im Anfang, wie er tatsächlich gefunden wurde, zu erwarten. Aus den Versuchen geht klar hervor, daß eine kurze kathodische Polarisation die Bedeckung einer Chrom- oder

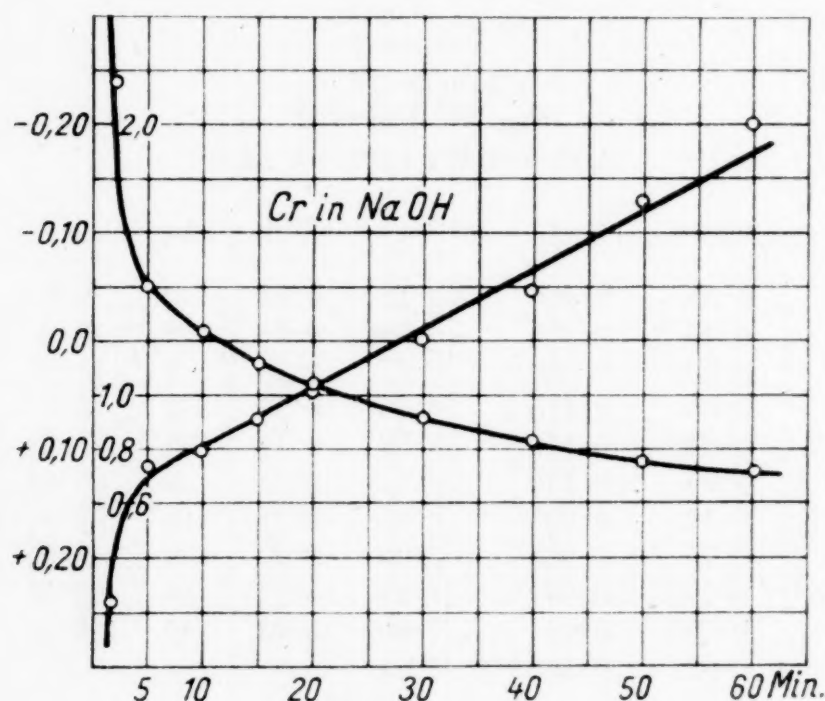


Fig. 2.

Chromlegierungsanode nicht wesentlich verändert. Sehr interessant ist die Tatsache, daß die Natur des Elektrolyten auf die Potentialdifferenz der Extremwerte $e_0 - e_s$ nur einen sehr geringen Einfluß hat. Damit hängt offenbar zusammen, daß der zeitliche Verlauf von dem eventuellen Gehalt des Elektrolyten an Reduktionsmitteln kaum beeinflußt wird. Diese Tatsache ist nach der Bedeckungstheorie ohneweiters verständlich.

Zweifellos erklären sich auch durch die Bedeckungsvorstellungen die Versuche über das Verhalten abgeschmirgelter Elektroden nach kathodischer Polarisation (a. a. O., S. 264). Durch Abschmirlgen wird die Haut weitgehend entfernt. Es ist daher, auch wenn sie sich an der Luft neu bildet, anfänglich ein wesentlich geringerer Bedeckungsgrad zu erwarten. Infolgedessen geht das Chrom nicht nur durch Chromdeckschichten-Lokalelement, sondern auch Chrom-Eisen-Lokalelemente

unter starker Wasserstoffentwicklung in Lösung. Dadurch wird der Vorgang der Deckschichtenbildung, wie auch aus den Versuchen des einen von uns mit N o a c k und deren Erklärung nach der Schichttheorie in der angezogenen Arbeit von uns hervorgeht, zunächst sehr langsam vor sich gehen und erst nach längerer Zeit, in der dort befindlichen Figur nach 240 Minuten, in den normalen Bedeckungsabfall übergehen, für welchen die hier angeleiteten Gesetze gelten.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wurde eine Bedeckungstheorie des Potentialabfalls von Metallen, welche die Erscheinung der Selbstpassivierung zeigen, auf Grund des Faradayschen und Ohmschen Gesetzes entwickelt. Die Theorie führt zu dem Aus-

druck $t = M + N \log \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$, wo t die Zeit vom Eintauchen ab,

e_m das reversible Potential des Metalles in den Poren, e_s das Potential der Schicht und ε das zur Zeit t gemessene Potential (Effektivpotential) der Elektrode bedeutet. In der Diskussion dieser Formel wurde das Gültigkeitsbereich dahin festgestellt, daß sie erst bei ziemlich weitgehender Bedeckung der Elektrode gültig ist und daß eine Konstanz des Ausdruckes dann zu erwarten ist, wenn das Diffusionspotential der Schicht (e_s) konstant geworden ist. Die Auswertung von Versuchen an Aluminiumelektroden zeigt die Gültigkeit im vollen Umfang. Auch die von T a m m a n n und S o t t e r ermittelten Potentialabfallkurven von kathodisch vorpolarisierten Chrom-Eisenelektroden zeigen die Gültigkeit der abgeleiteten Beziehung mit Ausnahme des anfänglichen Kurvenverlaufes, welcher zweifellos aus der Änderung des Schichtpotentials vom Wasserstoffpotential zum Diffusionspotential in der Lösung erklärt werden konnte. Das Phänomen der Selbstpassivierung in diesen Fällen ist demnach einwandfrei als ein Fall von Deckschichtenpassivierung aufgeklärt.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XI

Über das anodische Verhalten und die Passivität von Eisen in Natriumsulfatlösungen

Von

Wolf J. Müller und Willibald Machu

Aus dem Institut für chemische Technologie anorg. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Nachdem durch die Arbeit des einen von uns mit Löwy¹ das anodische Verhalten von Eisen in Schwefelsäure verschiedenster Konzentration mit Hilfe der Passivierungszeit-Methode weitgehend aufgeklärt worden war, war es von Interesse, das Verhalten in einem neutralen SO_4^{--} -haltigen Elektrolyten zu studieren. Als solcher wurde Natriumsulfat angewendet.

Wir schildern zunächst qualitativ die Erscheinungen, welche sich bei anodischer Behandlung einer geschützten Eisenanode in n. Natriumsulfatlösung abspielen, und gehen dann zu den quantitativ auf Grund der Anfangsstromstärke-Passivierungszeitbeziehung erhaltenen Resultaten über.

Die Versuchstechnik war die in der Arbeit mit Löwy l. c. geschilderte, nur daß als Elektrolyt Natriumsulfatlösung zur Anwendung kam. Kleine Änderungen der Versuchstechnik, welche sich im Laufe der Versuche als notwendig erwiesen, werden an geeigneter Stelle mitgeteilt werden. Setzt man eine geschützte Eisenelektrode, welche in der üblichen Weise durch Schleifen bis Schmirgelpapier 00 vorbereitet wurde, in 1 n. Natriumsulfatlösung ein und schließt den Strom mit einer beliebig angelegten Spannung, so tritt in allen Fällen die Passivierung so schnell ein, daß die Stromstärke gleich nach Stromschluß konstant wird und bei einem wirksamen Potential von über 2 Volt sofort Sauerstoffentwicklung eintritt. Spült man die Elektrode 1 Minute mit Sauerstoff, so ändert sich im Verhalten der Eisenelektrode nichts. Wenn man dagegen nach dem Passivieren mit hohen Stromdichten, z. B. 15 Volt, 0.34 Amp., die Elektrode mit einer kleinen rotierenden Bürste abbürstet, so erhält man auch nach der früher geschilderten Methode — Ab-

¹ W. J. Müller und O. Löwy, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II, Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 47 ff. Dieselben, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 73 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1929, S. 1025.

stellen des Stromes, eine Minute Rasten — zunächst noch einige Male momentane Passivierung, bei Fortfahren mit dieser Behandlung kommt man aber dann zu meßbaren Passivierungszeiten, welche jedoch immer noch wesentlich kürzer als die bei gleichen Stromdichten in n. Schwefelsäure erhaltenen sind. Zeichnet man die so erhaltenen Zeitwerte für verschiedene Stromdichten in ein doppeltlogarithmisches Zeit-Anfangsstromstärke-Koordinationsystem ein, so erhält man, wie Fig. 1, Kurve A, zeigt, außerordentlich stark streuende Werte, durch welche eine rationelle Anfangsstromstärke-Zeitkurve nicht zu legen ist. Die Ermittlung des Grundes für dieses unregelmäßige Verhalten ergab zugleich den Weg, auf welchem man erwarten konnte, reproduzierbare Maximalwerte zu erhalten.

Nach den Untersuchungen von Evans², Freundlich, Patscheke, Zocher³ u. a. bedeckt sich das Eisen an der Luft mit einer Oxydschicht. Behandeln wir nun dieses Eisen anodisch in einem Elektrolyten, welcher diese Oxydschicht nicht auflöst, so kommen für das aktive Inlösunggehen nur diejenigen Stellen des metallischen Eisens in Betracht, welche in den Poren dieser Oxydschicht liegen. Durch das Abbürsten der Elektrode wird diese Oxydschicht teilweise oder vollständig entfernt; sowie aber das Eisen aktiv geworden und mit Luft oder sauerstoffhaltigen Elektrolyten in Berührung gekommen ist, wird diese Oxydschicht teilweise oder ganz zurückgebildet. Um nun möglichst richtige Werte für eine von Oxydschichten nicht bedeckte Eisenoberfläche zu erhalten, mußten also die Versuche so angestellt werden, daß zwischen der Sauerstoffentwicklung an der passiven Elektrode, welche nach früheren und den Erfahrungen unserer vorläufigen Versuche nicht von einer Oxydhaut bedeckt ist, und der Aktivierung eine möglichst kurze Zeit verstreicht. Hiefür mußte in erster Linie vermieden werden, daß die Elektrode während des Versuches durch Wechseln des Elektrolyten u. dgl. mit Luft in Berührung kommen kann. Da aber diese Oxydschichtbildung, welche die Passivierungszeit verkürzt, schon bei 1 Minute langem Rasten des aktiven Eisens im Elektrolyten, wenn auch in geringem Maße eintritt, so wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Elektrode wurde passiviert, mit hoher Stromdichte an ihr Sauerstoff entwickelt, in der oben beschriebenen Weise mit der rotierenden Bürste gepinselt und insgesamt eine Minute lang Sauerstoff an der Elektrode bei hoher Spannung entwickeln gelassen. Sodann wurde, ohne den Strom zu unterbrechen, die zu untersuchende Spannung am Pötentiometer eingestellt und die Elektrode also ohne jede Stromunterbrechung unter Abstoppen der Zeit durch Berühren mit einem Zinkstab aktiviert, die Stromstärke notiert und die Zeit für den raschen Abfall der

² U. R. Evans, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 1020.

³ H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 293 ff.

Stromstärke abgestoppt. Dabei war zu bemerken, daß sich die Maximalzeiten an einer frisch eingesetzten Elektrode nur sehr

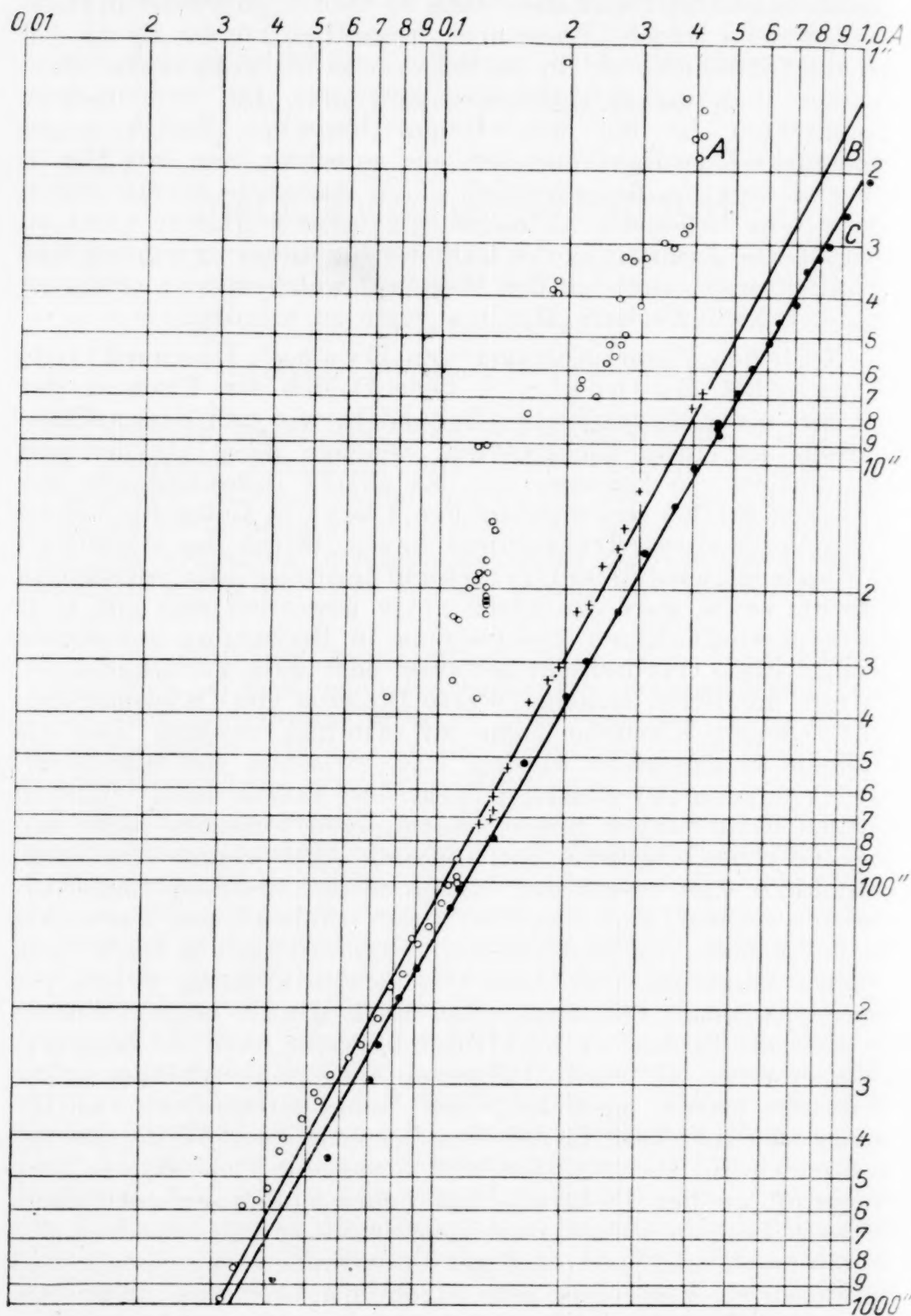


Fig. 1.

langsam einstellten, u. zw. um so langsamer, je verdünnter der Elektrolyt war. Zur Demonstration dieses Anstiegs der Zeitwerte sind die nachfolgenden Versuchsreihen in Natriumsulfat-

lösungen angeführt. Man sieht, wie die Zeiten bei fortwährender Wiederholung des Verfahrens immer länger werden und zum Schluß z. B. für 1 n. Na_2SO_4 -Lösung mit ungefähr 6·8 Sekunden und 0·445 Amp./ cm^2 konstant werden. (Tabelle 1.) Die Figuren 2—5 zeigen die Art und Reproduzierbarkeit dieser Ein-

Tabelle 1.

Elektrolyt 1·0028 n. Na_2SO_4 ; $F_0 = 1·058 \text{ cm}^2$; 20°; Elektrode auf 00-Scheibe geschliffen; nach jeder Messung eine Minute lang O_2 entwickelt und gepinselt, dann mit Zinkdraht aktiviert.

Volt	<i>t</i> Sekunden	<i>i</i> Amp.	<i>i</i> ₀ / cm^2	Anmerkung
15·0	sofort passiv	—	—	
15·0	sofort passiv	—	—	
15·0	2·3	0·35	0·331	{ aktiver Stromstoß
15·0	sofort passiv	0·35	0·331	
15·0	2·7	0·35	0·331	{ aktiver Stromstoß
15·0	5·86	0·42	0·397	
15·0	5·20	0·42	0·397	
15·0	5·86	0·42	0·397	
15·0	3·70	0·37	0·350	
15·0	4·96	0·42	0·307	
15·0	5·42	0·43	0·407	
15·0	5·12	0·43	0·407	
15·0	6·24	0·43	0·407	
15·0	5·12	0·43	0·407	
15·0	6·75	0·435	0·411	
15·0	5·86	0·435	0·411	
15·0	5·12	0·435	0·411	
15·0	6·68	0·445	0·421	
15·0	6·42	0·445	0·421	
15·0	6·48	0·445	0·421	
15·0	6·94	0·455	0·430	
15·0	6·60	0·445	0·421	
15·0	6·82	0·445	0·421	

stellung. Als Abszisse sind die Anzahl der oben geschilderten Operationen aufgetragen, als Ordinaten die dabei erreichten Passivierungszeiten in Sekunden. Die angelegten Spannungen betrugen bei Fig. 2, 3 und 4 15 Volt, bei Fig. 5 5·6 Volt. Die Stromdichten sind natürlich entsprechend den sehr verschiedenen Leitfähigkeiten der Elektrolyten sehr verschieden und sind die betreffenden Endwerte in folgender Tabelle 2 zu-

Tabelle 2.

Schaubild	Elektrolyt	Volt	<i>i</i> , aktiv	<i>i</i> , passiv
Fig. 2	0·1003 n. Na_2SO_4	15·0	0·083	0·064
Fig. 3	0·2507 n. Na_2SO_4	15·0	0·162	0·130
Fig. 4	1·0028 n. Na_2SO_4	15·0	0·445	0·34
Fig. 5	1·7348 n. Na_2SO_4	5·6	0·196	0·114

sammengestellt. Man sieht auf allen Kurven das pulsierende Anwachsen der Zeiten, welche nach etwa 14–20 Operationen konstant werden und nur noch geringe Schwankungen in Bruchteilen von Sekunden zeigen. Die Kurve 5 zeigt das Verhalten während einer vollständigen Versuchsreihe. Nach

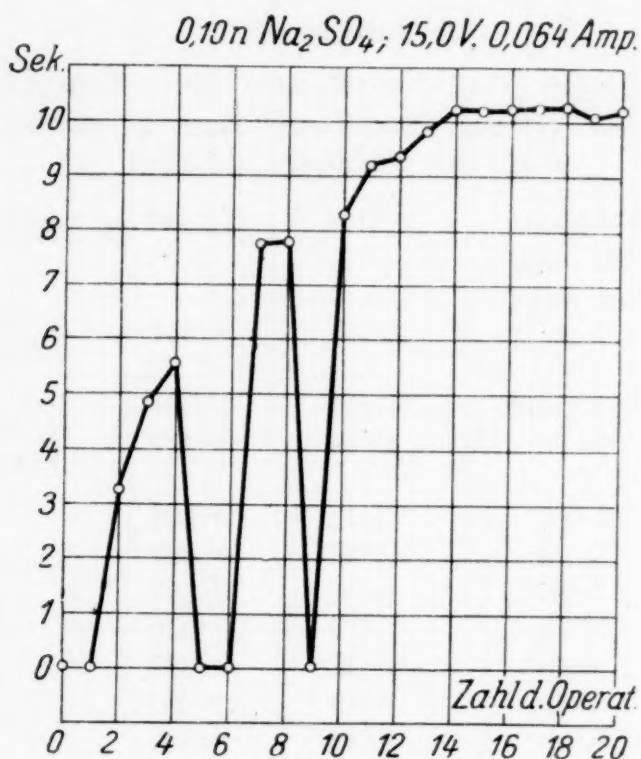


Fig. 2.

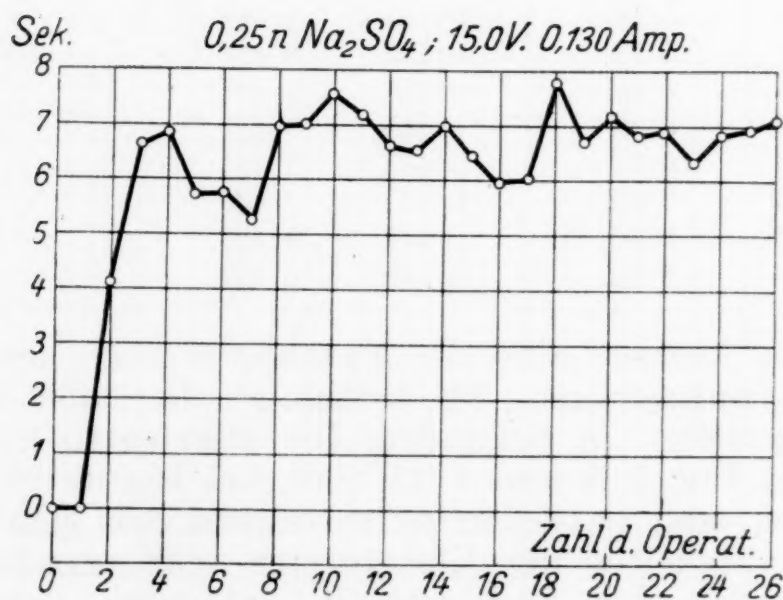


Fig. 3.

10 Operationen war die Zeit konstant geworden. Die gestrichelte Linie von 10–24 entspricht Versuchen mit verschiedener Spannung, ebenso 24–26, desgleichen die Operationen von 39–48. Die extremsten Schwankungen der Zeiten für eine angelegte Spannung von 5–6 Volt sind 2 Sekunden. Das Mittel

aus sämtlichen Werten betrug 29.62 Sekunden, so daß die größten Schwankungen $\pm 3.4\%$ betrugen. War dieser Zustand der Elektrode erreicht, so konnte man, wie oben geschildert, die angelegte Spannung ändern und die Passivierungszeiten für die Endstromstärke ermitteln. Diese Kontrolle, daß keine Veränderung der Elektrode vor sich gegangen war, wurde bei den

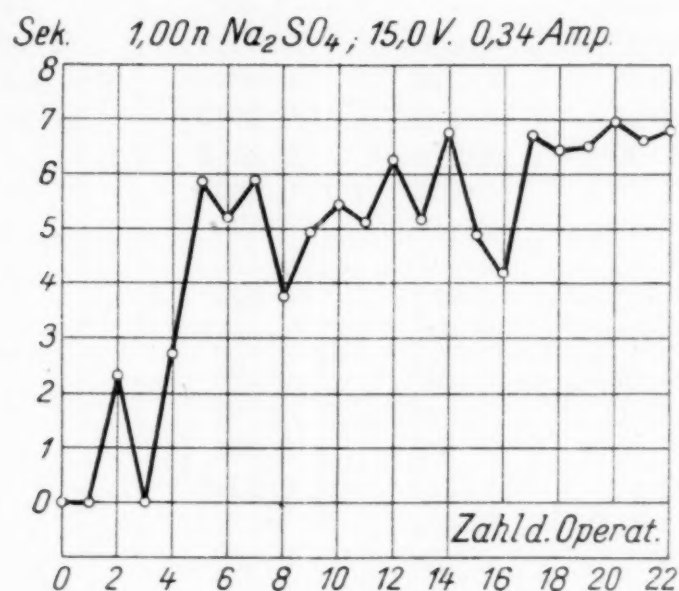


Fig. 4.

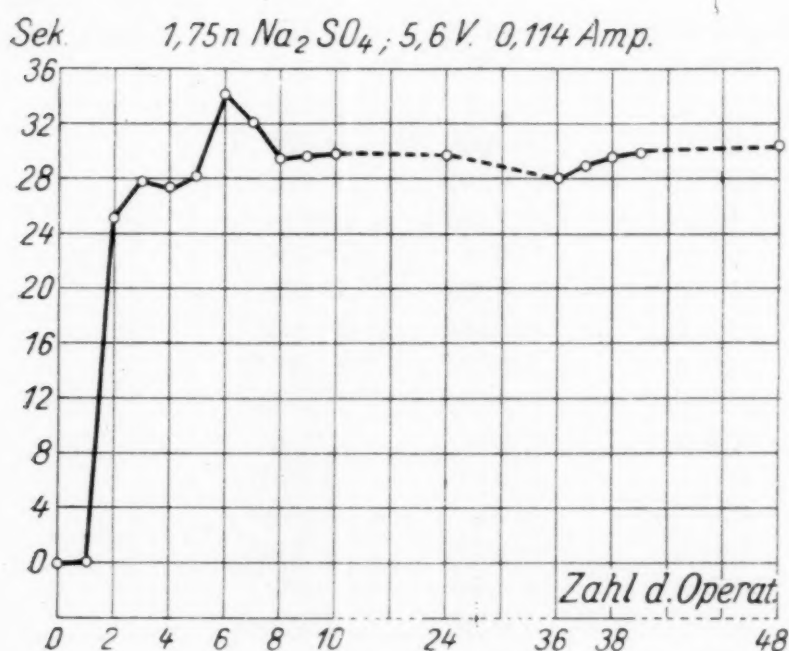


Fig. 5.

Messungen in verschiedenen Konzentrationen ab und zu mit derselben angelegten Spannung durchgeführt. Zur weiteren Illustration diene eine vollständige Versuchsreihe, wobei jedoch die Zahlen für die Einstellung weggelassen sind. Beim Durchsehen dieser Tabelle erkennt man, daß bei Wiederholung eines Versuches mit gleicher Stromdichte in verschiedenen Phasen des Versuches die Zeiten nur in geringen Fehlergrenzen

schwanken. Tabelle 3, Kurve *B* (Fig. 1), zeigt die so erhaltenen i_0/t -Werte für n. Natriumsulfat, welche nach Art der Versuchs-

Tabelle 3.

Elektrolyt 1·0028 n. Na_2SO_4 ; $F_0 = 1·038 \text{ cm}^2$; Elektrode auf 00-Scheibe geschliffen; $t = 20·2^\circ \text{ C}$; Werte nach Präparierung der Elektrode.

Volt	Sekunden	i	i_0/cm^2	Anmerkung:
2·66	331·0	0·056	0·0538	Werte in Fig. 1, Kurve <i>B</i> , als Kreuze aufgetragen
10·5	11·85	0·310	0·0298	
10·0	14·13	0·285	0·2743	
9·5	16·36	0·278	0·2673	
8·93	17·88	0·253	0·2433	
13·5	7·40	0·410	0·394	
15·0	6·82	0·445	0·421	
8·5	21·75	0·237	0·228	
8·0	22·70	0·220	0·2115	
7·44	31·00	0·202	0·194	
7·0	33·00	0·188	0·181	
6·47	37·3	0·168	0·162	
5·95	53·8	0·143	0·1376	
5·26	73·1	0·132	0·127	
5·38	63·2	0·138	0·133	
5·20	71·5	0·133	0·128	
5·1	88·0	0·119	0·114	Parallelversuch, Werte in Fig. 1, Kurve <i>B</i> , als Punkte aufgetragen
5·0	97·0	0·118	0·114	
4·8	101·2	0·1126	0·108	
4·6	112·6	0·108	0·104	
4·35	128·4	0·101	0·097	
4·19	140·6	0·096	0·092	
4·0	136·6	0·093	0·0894	
4·9	99·8	0·1185	0·114	
3·86	165·8	0·088	0·0847	
3·67	177·6	0·0823	0·0792	
3·47	210·3	0·0765	0·0736	
3·28	243·9	0·070	0·0673	
3·12	259·0	0·065	0·0626	
2·51	433·8	0·046	0·0435	
2·40	426·1	0·043	0·0407	
2·31	564·7	0·041	0·0388	
2·23	588·4	0·0376	0·0355	
2·12	828·3	0·036	0·0340	
2·02	983	0·0337	0·0318	
1·84	1363	0·030	0·0284	
2·96	275·5	0·057	0·0538	
2·80	316·8	0·054	0·0511	
2·64	365·9	0·0518	0·0490	
2·41	535	0·043	0·0407	
2·52	406	0·047	0·044	

technik als die wahrscheinlichsten zu betrachten sind. Die Zahlen sind in 4 Versuchsreihen analog der oben geschilderten mit innerhalb der Fehlergrenzen liegender Reproduzierbarkeit

gewonnen worden. Die der geschilderten Versuchsreihe entsprechenden Zahlenwerte sind durch Kreuzchen, die einer anderen Versuchsreihe durch Punkte wiedergegeben. Man sieht

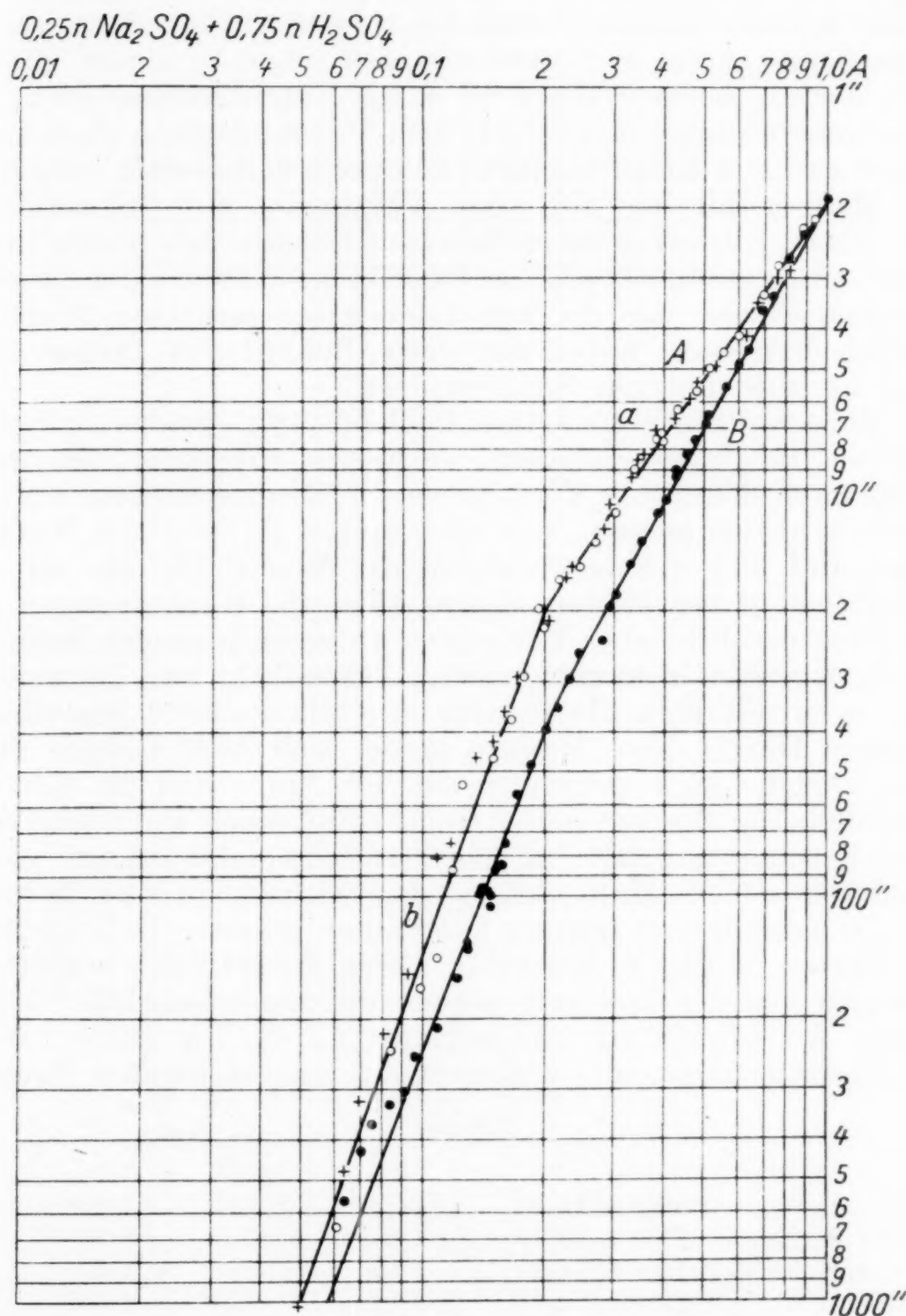


Fig. 6.

ohne weiteres, daß diese Punkte der Gleichung einer logarithmischen Geraden

$$\log t_p = 0,123 - 1,878 \log i_0/F_0$$

entsprechen, u. zw. sind die Zeiten für n. Natriumsulfat durchwegs etwas kürzer als die in n. Schwefelsäure, welche als Vergleich in Fig. 1 als Kurve C eingezeichnet ist.

Aus der Tatsache, daß die Kurven für *n*. Schwefelsäure für unbedecktes Eisen sehr ähnliche Werte aufweisen, ergibt sich die Frage, wie die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei Konstanthalten der SO_4^{--} -Konzentration auf 1 *n*. auf die Konstanten der Gleichung einwirkt. Die interessanteste Beobachtung dabei war wohl die, daß schon in einem Elektrolyten, der an Schwefelsäure 0.1 *n*., an Natriumsulfat 0.9 *n*. war, alle Erscheinungen, welche mit dem Vorhandensein einer Oxydschicht auf dem Eisen zusammenhängen, vollständig verschwinden. Man erhält wie bei allen Versuchen mit Schwefelsäure beim ersten Einsetzen einen Zeitwert für eine bestimmte Stromstärke, einen „Schleifwert“, welcher beim Wiederholen in genau derselben Weise wie die mit Löwy beobachteten Werte reproduzierbar war, wobei der erste Schleifwert immer etwas höher als die späteren Spülwerte ist.

Eine weitere eigenartige Beobachtung, welche in den gepufferten Lösungen gemacht wurde, ist folgende: Wurde die Kurve nach dem alten Verfahren — 1 Minute Spülen, 1 Minute Rasten — aufgenommen, so erhält man z. B. für 0.25 *n*. Natriumsulfat und 0.75 *n*. Schwefelsäure die Werte für die mit dem Buchstaben *B* bezeichnete Kurve (Fig. 6). Wird dagegen nach dem oben geschilderten Verfahren unter anliegender Spannung aktiviert, wobei in saurer Lösung Eisendraht zur Verwendung kam, so erhält man die Punkte der mit *a* und *b* bezeichneten Geraden. Durch diese Punkte lassen sich zwei Gerade durchlegen, welche sich ungefähr bei 0.2 Amp. und 20 Sekunden schneiden. Die Kreuze beziehen sich auf einen Parallelversuch. Diese Erscheinung tritt in reiner *n*. Schwefelsäure nur noch in verschwindendem Maße auf, so daß wir sie als eine Besonderheit der gepufferten Lösung bezeichnen müssen. Daß die Zeiten mit Rasten in Fig. 6, Kurve *B*, etwas länger sind, erklärt sich zwanglos aus der von dem einen von uns schon 1924⁴ konstatierten Aufnahme von Wasserstoff durch das Eisen, welche die Passivierungszeit verlängert. In nachstehender Tabelle 4

Tabelle 4.

Elektrolyt	B_a	$\log B_a$	n_a	B_b
0.1017 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.9030 <i>n</i> . Na_2SO_4	1.78	0.2506	1.810	1.78
0.2514 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.7596 <i>n</i> . Na_2SO_4	2.07	0.3143	1.654	1.465
0.4930 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.5042 <i>n</i> . Na_2SO_4	2.02	0.3052	1.548	0.938
0.7425 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.2593 <i>n</i> . Na_2SO_4	2.02	0.3052	1.397	0.224
0.9150 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.1003 <i>n</i> . Na_2SO_4	1.89	0.2767	1.846	0.987

Elektrolyt	$\log B_b$	n_b	p_H
0.1017 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.9030 <i>n</i> . Na_2SO_4	0.2506	1.810	0.884
0.2514 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.7596 <i>n</i> . Na_2SO_4	0.1656	1.827	0.523
0.4930 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.5042 <i>n</i> . Na_2SO_4	—0.0273	2.027	0.279
0.7425 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.2593 <i>n</i> . Na_2SO_4	—0.648	2.733	0.152
0.9150 <i>n</i> . H_2SO_4 + 0.1003 <i>n</i> . Na_2SO_4	—0.0057	2.534	0.100

⁴ W. J. Müller, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 401.

geben wir die Zahlenwerte der Konstanten B und n in den verschiedenen gepufferten Lösungen mit den entsprechenden Zahlen für die Gerade a und b . Es sind jeweils die beiden für die verschiedenen Kurven ermittelten Werte eingesetzt. Einen Überblick über den Verlauf der Erscheinungen geben die Fig. 7

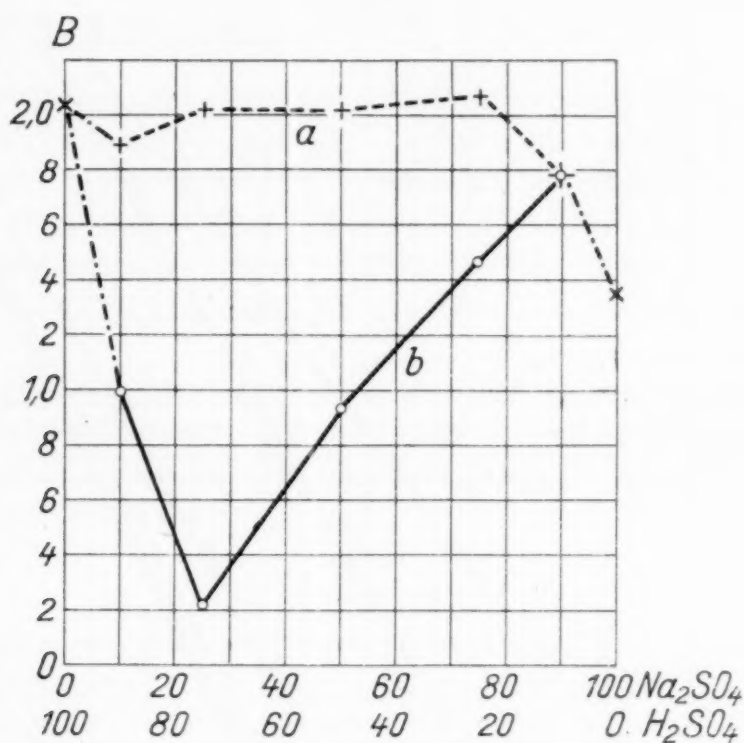


Fig. 7.

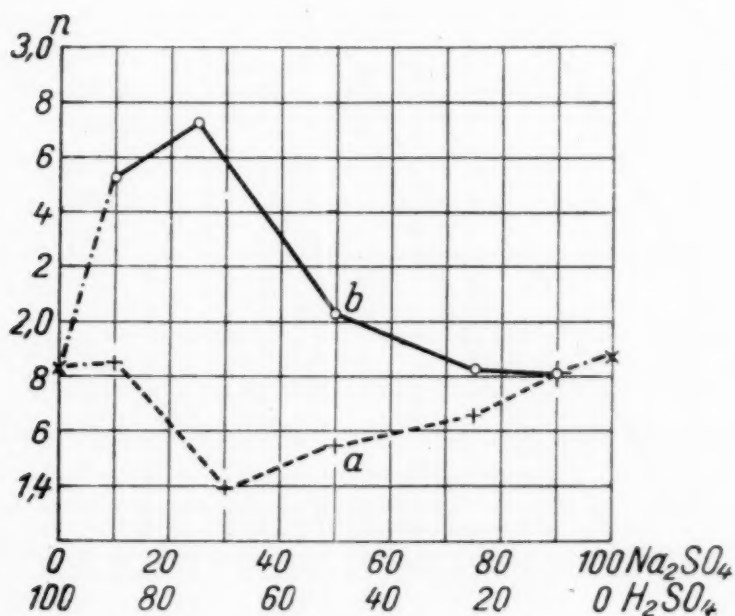


Fig. 8.

und 8, in welchen B und n mit der Konzentration in üblicher Weise aufgetragen sind. Die B - und n -Werte für kleine Stromstärken, entsprechend den Geraden b sind durch Kreise, diejenigen für hohe Stromstärken entsprechend den Geraden a durch Kreuze bezeichnet. Während bei den gekreuzten Werten

irgendein wesentlicher Unterschied gegenüber n. Schwefelsäure nicht vorhanden ist, erscheint der Zusammenhang der Werte für kleine Stromdichten ein recht komplizierter zu sein, wofür sich allerdings theoretische Gründe einstweilen nicht angeben lassen.

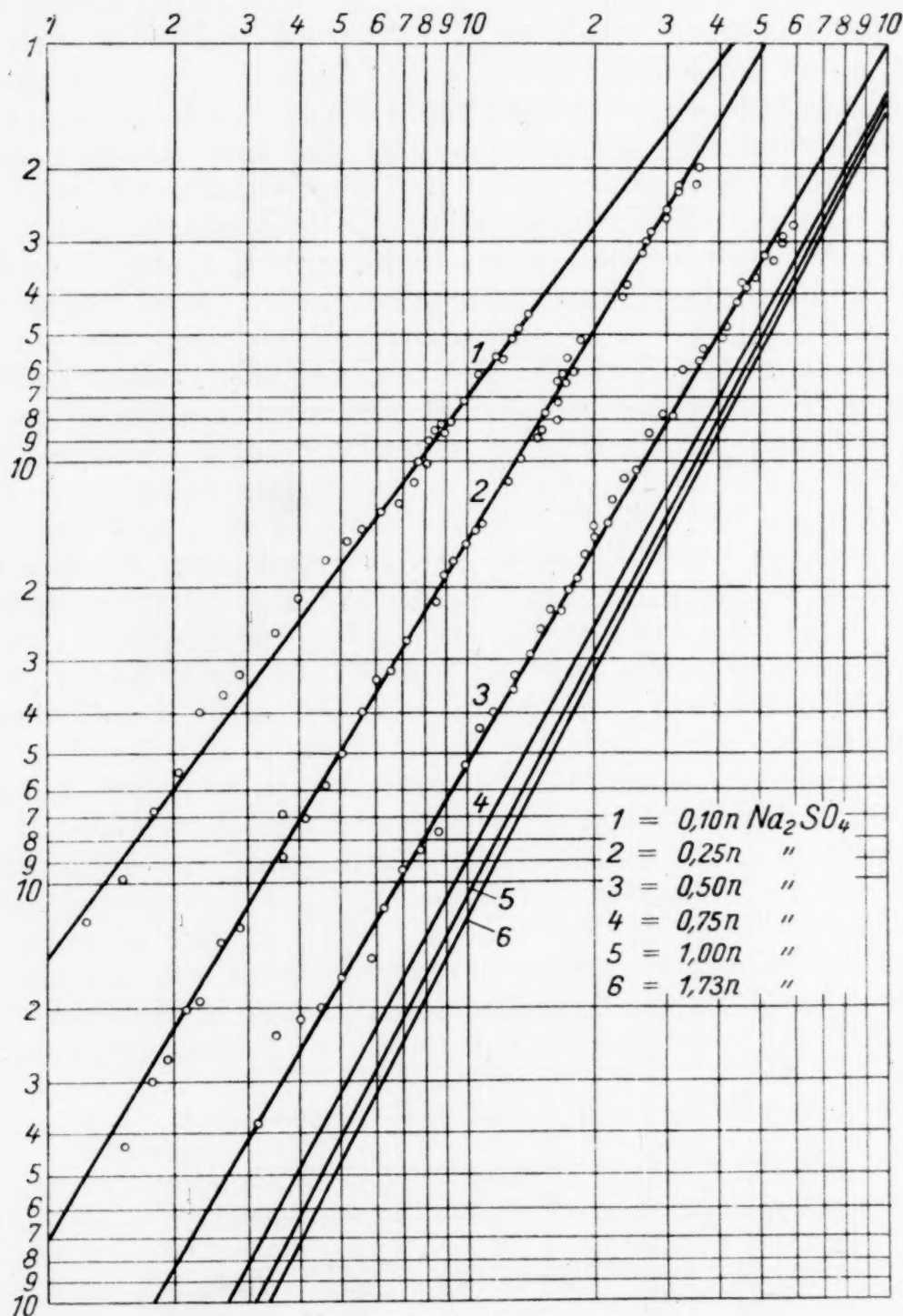


Fig. 9.

Die Anfangsstromdichte - Passivierungszeitkurve bei Veränderung der Konzentration des Natriumsulfats.

Die Kurven für die verschiedenen Natriumsulfatkonzentrationen von 0,1003 n. bis 1,7348 n. wurden unter Beobachtung

der Vorsichtsmaßregeln, welche oben betreffs der 1 n. Lösung geschildert wurden, aufgenommen. Fig. 9 zeigt die Kurven für $\frac{1}{10}$ n., $\frac{1}{4}$ n., $\frac{1}{2}$ n. und $\frac{3}{4}$ n. Natriumfulfat. Die weitere Konzentrationssteigerung auf 1 n. und 1.75 n. (beinahe Sättigung) ergibt Werte, die praktisch mit der Kurve für 0.75 n. identisch sind. Die Kurvengleichungen für sämtliche untersuchten Konzentrationen sind folgende:

$$\begin{aligned} 0.1003 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= -0.483 - 1.226 \log i_0/F_0 \\ 0.2507 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= -0.453 - 1.658 \log i_0/F_0 \\ 0.5014 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= -0.0043 - 1.701 \log i_0/F_0 \\ 0.7523 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= 0.106 - 1.838 \log i_0/F_0 \\ 1.0028 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= 0.123 - 1.878 \log i_0/F_0 \\ 1.7348 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4: \log t_p &= 0.130 - 1.940 \log i_0/F_0 \end{aligned}$$

In Tabelle 5 und 6 sind die B - und n -Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure für die untersuchten Konzentrationen eingetragen. Fig. 10 zeigt die Auftragungen der B - und n -Werte mit der Konzentration.

Tabelle 5.

Elektrolyt	B	$\log B$	n
0.1003 n. Na ₂ SO ₄	0.325	-0.483	1.226
0.2507 n. Na ₂ SO ₄	0.352	-0.453	1.658
0.5014 n. Na ₂ SO ₄	0.990	-0.0043	1.701
0.7523 n. Na ₂ SO ₄	1.28	0.106	1.838
1.0028 n. Na ₂ SO ₄	1.33	0.123	1.878
1.7348 n. Na ₂ SO ₄	1.35	0.130	1.940

Tabelle 6.

Elektrolyt	B	$\log B$	n
0.1017 n. H ₂ SO ₄	0.016	-1.796	2.307
0.2544 n. H ₂ SO ₄	0.194	-0.712	2.138
0.5083 n. H ₂ SO ₄	0.783	-0.106	2.047
0.7632 n. H ₂ SO ₄	1.336	0.125	2.034
1.017 n. H ₂ SO ₄	2.04	0.3095	1.827
1.499 n. H ₂ SO ₄	2.13	0.3286	1.817
1.997 n. H ₂ SO ₄	2.17	0.3367	1.728

In Fig. 11 sind die B -Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure als Kurve a und b eingetragen. Für die Schwefelsäure entsprechen die Kreuze (Kurve c) den seinerzeit von Löwy ermittelten Werten, die Punkte den von uns ermittelten Werten, bei welchen ebenfalls Aktivierung durch Berührung der passiven Eisenelektrode mit Eisendraht bewirkt worden war. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hohen Werte von Löwy bei 2 n. Säure schon durch eine Verlängerung der Passivierungszeit durch Wasserstoffaufnahme entstanden waren. Der Gang der Kurven bei Natriumsulfat und Schwefelsäure ist prinzipiell derselbe. Für die n -Werte, welche in gleicher Weise

in Fig. 12 aufgetragen sind, sind ebenfalls für Schwefelsäure jene Werte angeführt, welche durch Aktivierung mit Eisendraht erhalten wurden (Punkte) und einen einheitlichen fallen-

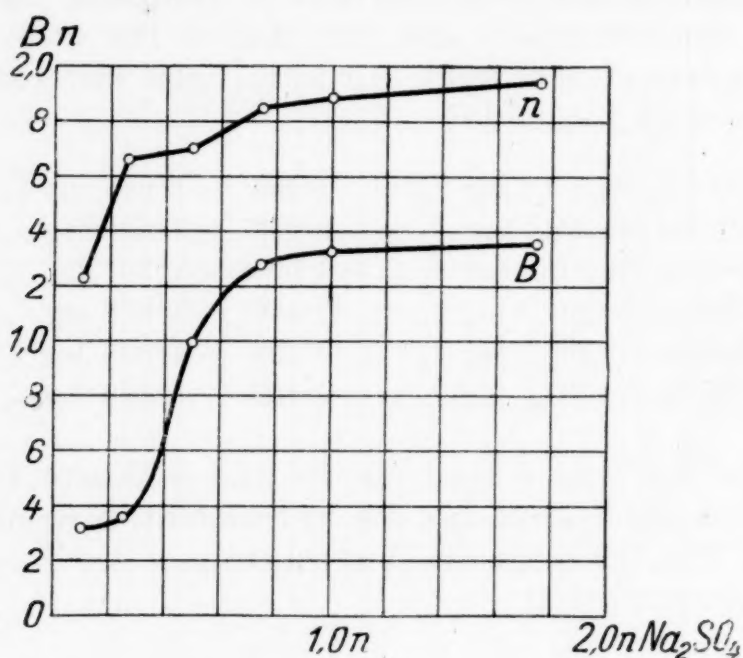


Fig. 10.

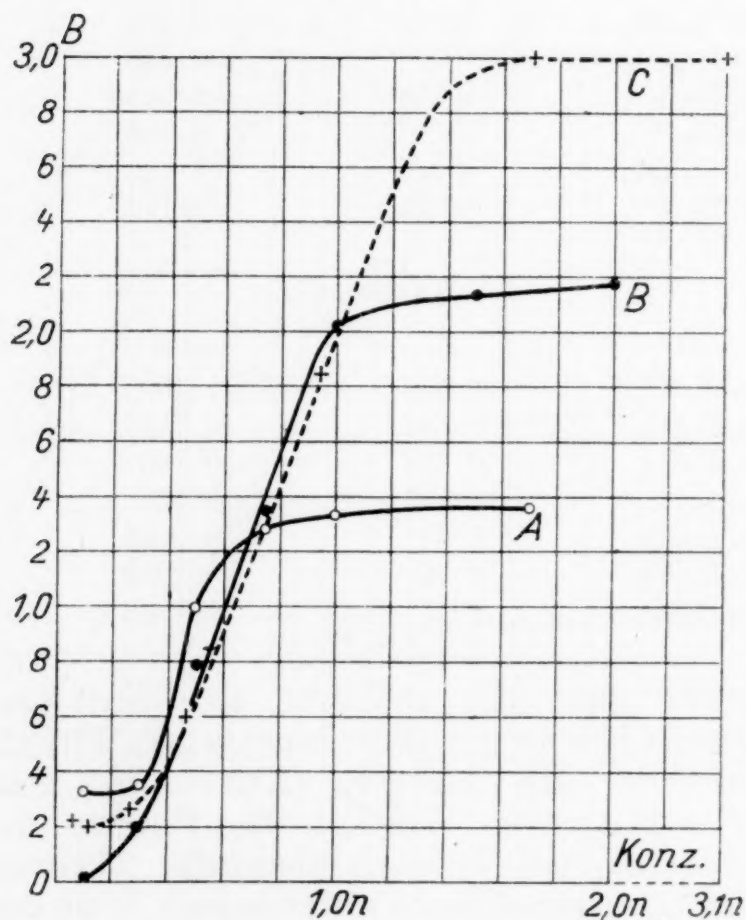


Fig. 11.

den Gang mit der Konzentration zeigen (Kurve B), während die n -Werte für Natriumsulfat mit der Konzentration ein deutliches Ansteigen zeigen (Kurve A). Das interessante Resultat

der Messungen ist wohl das, daß in beiden Fällen die Konstante B von kleinen SO_4^{--} -Konzentrationen an ein starkes Ansteigen zeigt, für welches, da es in Schwefelsäure und Natriumsulfatlösungen in gleicher Weise erfolgt, die SO_4^{--} -Ionenkonzentration verantwortlich gemacht werden muß.

Diskussion der Versuche im Sinne der Passivitätstheorie.

In der Arbeit mit Löwy war ausführlich auseinander-gesetzt worden, daß die Reproduzierbarkeit der i_0/t -Kurven einen wichtigen Beweis dafür bildet, daß das in Schwefelsäure passivierte Eisen nicht mit irgendeiner oxydischen Schicht bedeckt ist. Dieser Beweis wurde unterstützt durch Versuche, die spontane Aktivierung einer passiven Eisenelektrode durch die Abscheidung von Kupfer optisch-kinematographisch sichtbar zu machen und auch durch Oszillographenaufnahme zeitlich zu

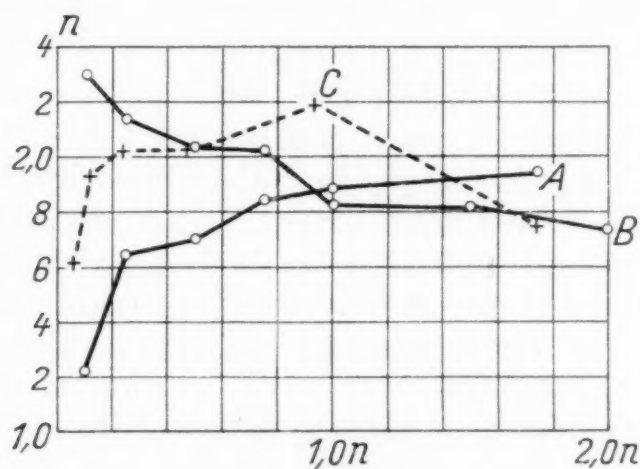


Fig. 12.

erfassen. Beide Methoden ergaben übereinstimmend, daß die Aktivierung einer Eisenelektrode einen Zeitraum von unter $\frac{1}{30}$ Sekunden erfordert, nach welcher Zeit die gesamte Oberfläche frei von jeder Bedeckung sein müßte, weil ja sonst eine Verkürzung der Passivierungszeit notwendig wäre. Die Voraussetzung dieser Überlegungen war die, daß jede Schutzschicht durch Verminderung der freien Fläche bei gleicher Stromdichte die Passivierungszeit verkürzen müßte. Für eine derartige Verkürzung konnten aber bei den Versuchen in sauren Lösungen keinerlei Andeutungen gefunden werden. Unsere oben geschilderten Versuche in Natriumsulfatlösung, welche die natürliche auf dem Eisen vorhandene Schutzschicht nicht auflöst, zeigen nun in eklatanter Weise die Wirkung einer derartigen Schutzschicht auf die Passivierungszeit. Die Passivierung einer frisch eingesetzten Elektrode geht bei allen angewendeten Natriumsulfatkonzentrationen praktisch momentan vor sich⁵, während

⁵ Wir sind derzeit mit der Messung dieser Erscheinungen mit Hilfe des Oszillographen beschäftigt und hoffen, demnächst darüber berichten zu können.

schon bei einem $p_H = 0.884$, das einer Lösung von 0.9 n. Natriumsulfat und 0.1 n. Schwefelsäure entspricht, sofort die normale, für die unbedeckte Fläche zu erwartende Passivierungszeit vorhanden ist. Diese beiden Tatsachen lassen wohl keinen anderen Schluß als den zu, daß die natürliche auf dem Eisen nach Evans, Freundlich u. a. vorhandene oxydische Schutzschicht schon bei diesem relativ hohen p_H quantitativ aufgelöst wird. Die Entfernung dieser Schutzschicht mit mechanischen Hilfsmitteln (Sauerstoffentwicklung, Bürsten der Elektrode mit der mechanischen Bürste) geht nicht momentan und auf einmal nicht vollkommen vor sich. Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß eine große Reihe von Operationen notwendig ist, um sie, wie wir annehmen, vollständig oder bis auf einen kleinen reproduzierbaren Rest zu entfernen. Dafür, daß die Entfernung eine vollständige ist, spricht unseres Erachtens die Tatsache, daß in n. Schwefelsäure und n. Natriumsulfat praktisch die gleiche spezifische Passivierungszeit gefunden wurde, und daß von der normalen Natriumsulfatlösung zu der mit 1/10 Schwefelsäure gepufferten ebenfalls nur sehr geringe Unterschiede vorhanden sind.

Ein weiteres wichtiges Resultat ist folgendes: Schon bei den Versuchen (mit Löwy) in Schwefelsäure hatten wir beobachtet, daß die Oberfläche einer Elektrode, solange sie sich im passiven Zustand befindet, vollständig blank bleibt, aber sofort zu rosten beginnt, wenn die Elektrode aktiv wird, was besonders gut bei Verwendung von 1/10 n. Schwefelsäure als Elektrolyt zu beobachten war. Die analogen Beobachtungen in Natriumsulfatlösung ergänzen dieses Bild. Die reproduzierbaren Längstpassivierungszeiten waren nur dann erreichbar, wenn die Elektrode unter anliegender Spannung durch Berühren mit einem Zinkdraht aktiviert wurde. Blieb die Elektrode im aktiven Zustand auch nur ganz kurze Zeit ohne Strom, so tritt eine deutliche Verminderung der Passivierungszeit ein, was nur durch die Bedeckung mit der normalen Schutzschicht unter der mit Flüssigkeit bedeckten Elektrode erklärt werden kann. Einerseits ist die passive Elektrode gegen Sauerstoff praktisch unempfindlich. Ob man an einer vollständig gereinigten Elektrode, die passiv geworden ist, Sauerstoff 1, 10 oder 15 Minuten lang entwickeln läßt, hat auf die nach dem Aktivieren ermittelte Passivierungszeit praktisch keinen Einfluß. Wäre die Passivierung durch eine sekundär gebildete Oxydschicht bedingt, so müßte diese nach allen Beobachtungen einen Einfluß auf die Passivierungszeit haben, ganz besonders in neutralen Natriumsulfatlösungen, welche ja schon auf die gewöhnliche auf dem Eisen vorhandene Schutzschicht nach unseren Versuchen nicht lösend einwirkt. Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß sich eventuell auf einer passiven Elektrode durch höherwertiges Inlösunggehen und Hydrolyse eine Oxydschicht ausbildet. Nach allem, was

beim Eisen beobachtet wurde, müßte eine solche Oxydschicht aber so wirken, daß die Passivierungszeit wesentlich verkürzt wird.

Dieser Fall ist in unserem Laboratorium von Fräulein Pustelnik, u. zw. durch Beobachtungen am Nickel, festgestellt worden. Es war früher beobachtet worden⁶, daß man bei einer bestimmten Behandlungsweise von Nickelelektroden reproduzierbare Passivierungszeiten erhält, welche mit steigender Stromdichte kürzer werden und dem Anfangsstromstärke-Passivierungszeit-Gesetz gehorchen. Bei Auswertung dieser Kurven nach dem Bedeckungsgesetz war schon aufgefallen, daß die eigentliche Leitfähigkeit von der Leitfähigkeit des Nickelsulfats sehr weit abweicht. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden Versuche angestellt, welche noch nicht abge-

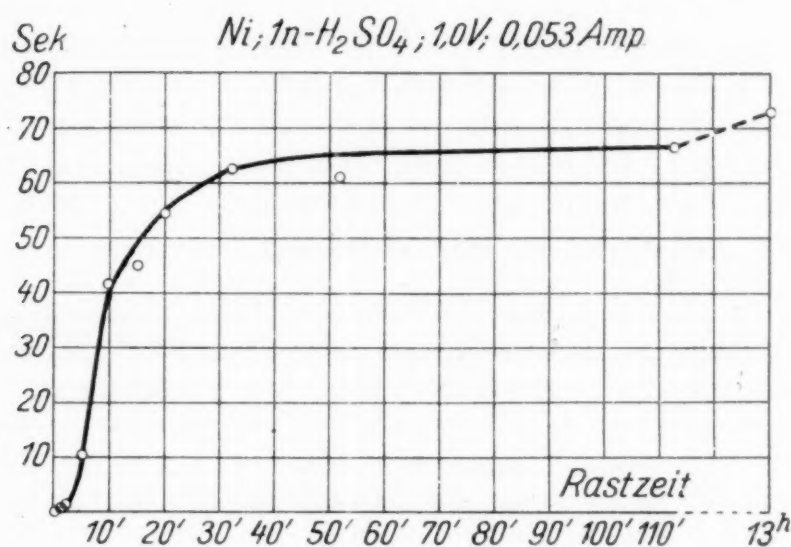


Fig. 13.

schlossen sind und über welche demnächst berichtet wird. Es soll hier nur ein Resultat vorweggenommen werden, welches geeignet ist, den Unterschied zwischen Eisen und Nickel zu beleuchten.

Benutzt man n. Schwefelsäure als Elektrolyten, so tritt an einer normal geschliffenen, geschützten Nickelelektrode die Passivierung sehr rasch ein; läßt man die Elektrode 1 Minute lang Sauerstoff entwickeln und aktiviert durch Berühren mit einem Zinkdraht, so erhält man entsprechend der Berührung mit dem Zinkdraht einen momentanen Stromstoß, die Elektrode bleibt aber passiv. Nur bei ganz kleinen Stromdichten erfolgt ein aktives Inlösungsgehen, nach einigen Sekunden wird aber das Nickel wieder passiv. Läßt man die Elektrode im Elektrolyten rasten, so findet man, daß die Passivierungszeit mit der Rastzeit ansteigt, wie dies beispielsweise auf folgender Fig. 13 dargestellt ist. Dieses Verhalten kann nur so erklärt

⁶ W. J. Müller, Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels. Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 559 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 559 ff.

werden, daß die passive Elektrode mit einer superoxydischen Schicht bedeckt ist, welche beim Stehen im Elektrolyten offenbar durch die Einwirkung von Lokalelementen am Nickel zerstört wird. Dies kann vielleicht als eine Bestätigung der Anschauung von Foerster aufgefaßt werden, wonach nach der Passivierung die Sauerstoffpassivierung erhalten wird. (Foerster u. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 1927, S. 406 ff.) Sie ist fernerhin in völliger Übereinstimmung mit den optischen Befunden von Tronstad, Zeitschr. f. phys. Chem. 142, 4. Heft, 1929, S. 272 ff., wonach eine passive Nickelanode starke Veränderungen des Reflektionsvermögens zeigt.

Wie aber aus unseren Beobachtungen am Eisen klar hervorgeht, kann man die Beobachtungen am Nickel nicht, wie dies Tronstad in seiner theoretischen Diskussion tut, auf das Eisen übertragen. Die Beobachtungen von Tronstad am Eisen in sauren Lösungen weisen vielmehr auch darauf hin, daß beim Eisen eine solche Schicht in saurer Lösung nicht auftritt⁷. Auf Seite 272 der Arbeit entwickelt Tronstad im Anschluß an die Arbeiten von Haber und Goldschmid eine Theorie der anodischen Passivierung in n. Schwefelsäure, welche kurz folgendermaßen skizziert wird:

„In der an die Elektrode grenzenden Flüssigkeitsschicht sind SO_4^{2-} , OH^- und H^+ -Ionen sowie H_2O -Dipole vorhanden. Bei anodischem Stromdurchgang mit geringer Stromdichte sind genügend SO_4^{2-} -Ionen und H_2O -Dipole anwesend, um das Metall als hydratisierte Fe^{2+} -Ionen in Lösung zu bringen. Es tritt keine Passivierung ein. Wenn keine Entladung von Anionen stattfindet, d. h. wenn der Stromtransport durch die Elektrodenoberfläche nur von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen besorgt wird, kann sich der Gehalt an H^+ -Ionen und OH^- -Ionen in der Grenzschicht nur infolge des elektrolytischen Stromtransportes verändern, da H^+ - und OH^- -Ionen bei der Dissoziation des Wassers nur in gleicher Konzentration entstehen können. H^+ -Ionen wandern aber bei dem Stromdurchgang aus der Grenzschicht heraus, und OH^- -Ionen wandern hinein, und so wird das p_{H} immer größer. Es tritt zuletzt ein stationärer Zustand ein, in welchem die Grenzschicht eine von den Versuchsbedingungen, wie z. B. von dem Anodenpotential, Zusammensetzung der Lösung, Diffusionsgeschwindigkeit der H^+ -Ionen usw., abhängige Zusammensetzung hat. Bei einer genügend hohen Stromdichte und hiemit zusammenhängendem Anodenpotential werden für Fe^{3+} - oder Fe^{2+} -Ionenkonzentrationen sowie p_{H} in der Grenzschicht so groß, daß das Innenprodukt irgendeines hydratisierten Oxydes, z. B. Ferro-Ferrihydroxyds, größer als das Löslichkeitsprodukt wird, so daß sich dieses Oxyd ausscheiden kann. Die Elektrode kann an gewissen Stellen von diesem Oxyd bedeckt werden, was eine Erhöhung der Stromdichte an den nicht bedeckten zur Folge hat. Diese erhöhte Stromdichte

⁷ Die Beobachtungen von Tronstad in alkalischen Lösungen können hier als entscheidend nicht herangezogen werden, weil nach unseren heutigen Kenntnissen und auch nach dem, was wir in neutraler Lösung beobachtet haben, die am Eisen vorhandenen Oxydschichten in alkalischen Lösungen durch die Polarisation nicht entfernt werden. Der Widerspruch der Resultate von Tronstad und der früheren Ergebnisse von Müller und Königsberger sind auf die verschiedene Art, wie die anodische Behandlung vorgenommen wurde, zurückzuführen.

bewirkt nach obigem eine noch schnellere Oxydschichtbildung. Zuletzt ist die ganze Elektrode bedeckt⁸.

Diese Darstellung ist im strikten Widerspruch mit den von uns beobachteten Tatsachen.

1. Es wurde von uns nicht nur für n. Schwefelsäure, sondern auch für Schwefelsäure und Natriumsulfat der verschiedensten Konzentrationen erwiesen, daß Eisen als Anode primär bis zu Stromdichten über 1 Amp./cm², also sehr hohen Stromdichten, zweiwertig in Lösung geht.

2. Die Natur der entstehenden Schicht in Schwefelsäure als Elektrolyt wurde durch Messung der Leitfähigkeit in der Schicht an Hand des Bedeckungsgesetzes und durch direkte photographische Aufnahmen im polarisierten Licht einwandfrei als Eisensulfatheptahydrat nachgewiesen. Ebenso wurde nachgewiesen, daß nach erfolgter Passivierung diese Schicht sich quantitativ wieder auflöst. Da die Leitfähigkeit in der Schicht der Leitfähigkeit einer gesättigten Eisensulfatlösung entspricht, kann von einer weitgehenden Hydrolyse, wie sie

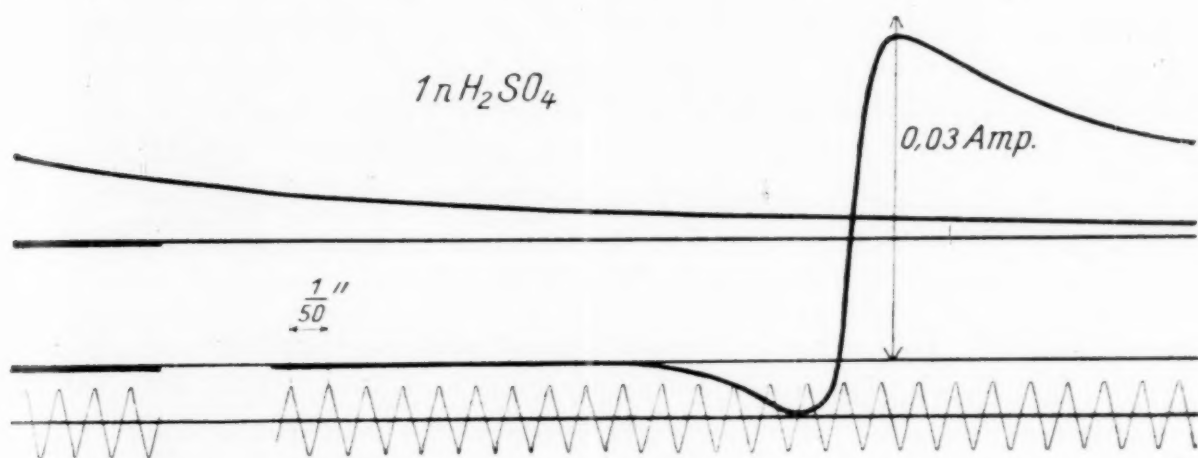


Fig. 14.

Tronstad annehmen muß, nicht die Rede sein. Eine derartige Hydrolyse nach erfolgter Bedeckung mit Ferrosulfat, wo die effektive Stromdichte schon sehr hoch gestiegen ist, hatte übrigens schon Evans zur Deutung unserer Bedeckungsversuche mit Hilfe der Oxydschichttheorie in ähnlicher Weise, wie dies Tronstad macht, heranzuziehen versucht. Aber auch diese Erklärung, welche wenigstens die experimentell sichergestellte Bedeckung mit Eisensulfat berücksichtigt, scheitert an der Tatsache, daß einmal die Aktivierung, wie vorstehende Oszillographenaufnahme Fig. 14 zeigt, in einer Zeit unter 1/30 Sekunden erfolgt und weiterhin besonders an der hier neu mitgeteilten Tatsache, daß eine solche Bedeckung der passiven Elektrode mit einem Oxyd, wie die oben angeführten

⁸ Der erwähnte Bedeckungsprozeß ist mit dem von W. J. Müller skizzierten vergleichbar. Es ist auch möglich, daß diese hydrierte Oxydschicht eine Leitfähigkeit besitzt, die mit der Größenordnung der Leitfähigkeit des hydratisierten Salzes übereinstimmt. Eine quantitative Übereinstimmung mit der Müllerschen Zahlenangabe ist so möglich.

Versuche am Nickel eindeutig zeigen, die Passivierungszeit entsprechend der Bedeckung wesentlich verkürzen.

Auch unsere Versuche am Blei, bei welchen ja alle Erscheinungen in einem bedeckten Zustand vor sich gehen, zeigen einwandfrei, daß die chemische Passivierung zunächst in einer Umwandlung des Metalles bestehen muß und daß auch die sekundäre Bildung höherer Oxyde oder höherwertiges Inlösungsgehen eines Metalles nicht mit einer kontinuierlichen, sondern mit einer sprungweisen Potentialänderung des Metalles verbunden sind.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen der anodischen Passivierung von Eisen in Natriumsulfatlösungen ergaben, daß die Erscheinungen weitgehend von der von Natur aus auf dem Eisen befindlichen Oxydhaut beeinflußt werden. Die Bildung dieser Oxydhaut erfolgt sowohl in Luft wie auch in luftgesättigten Elektrolyten außerordentlich schnell. Zur Ermittlung der Passivierungszeiten an schichtfreien Oberflächen mußte deshalb so verfahren werden, daß die passive Elektrode unter angelegter Spannung aktiviert und auf diese Art die Passivierungszeit für die möglichst schichtfreie Eisenoberfläche bestimmt wurde. Die so ermittelten Zeitwerte (Maximalzeitwerte) genügen der früher abgeleiteten Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Zeit

$$t_p = B(i_0/F_0)^{-n}$$

vollkommen. Die so ermittelten Konstanten (spezifische Passivierungszeit B und Exponent n) zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie in den entsprechenden Schwefelsäurelösungen, bei den kurzen Zeiten ist der Einfluß eines Zusatzes von Natriumsulfat zur Schwefelsäure ein verhältnismäßig kleiner. Die Versuche ergaben in Übereinstimmung mit früheren Versuchen mit Löwy einwandfrei, daß das passivierte Eisen von keinerlei irgendwie gearteter Schutzschicht bedeckt sein kann und ergaben darüber hinaus, daß eine irgendwie geartete Schutzschicht, sofern sie im Elektrolyten nicht löslich ist, die Passivierungszeit in wesentlicher Weise beeinflußt. Daß unter Umständen auch an passiven Elektroden eine oxydische Schutzschicht auftreten kann, und daß eine solche die Passivierungszeit in der zu erwartenden Weise beeinflussen könnte, ist an vorläufigen Versuchen an Nickel, welche in den optischen Versuchen von Tronstad in bester Weise übereinstimmen, erwiesen worden. Die von Tronstad im Anschluß an die Vorstellung von Haber und Goldschmid entwickelte Theorie der Passivierung von Eisen in sauren Lösungen, läßt sich mit den experimentell ermittelten Tatsachen nicht in Einklang bringen, da sich aus ihr notwendigerweise eine Verkürzung der Passivierungszeit am Eisen ergeben würde.

**Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie
der Wissenschaften in Wien:**

16., 23., 30. Jänner, 6., 13., 20., 27. Februar, 6., 13., 20. März,
2., 8., 15., 22. Mai, 26. Juni, 3., 10. Juli

Soeben erschien:

Vom Erz zum metallischen Werkstoff

Leitlinien und Rüstzeug der metallurgischen und metall-
kundlichen Wissensgebiete

(Der metallische Werkstoff. P.i. I)

Von

DR. W. GUERTLER UND **W. LEITGEBEL**

a. o. Professor a. d. Technischen Hoch-
schule Berlin

Assistent am Metallhüttenmännischen
Institut Berlin

XXIV und 426 Seiten. Mit 176 Abbildungen und 30 Tabellen

Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 32.—

Die Fülle von Aufbereitungs-, Verhüttungs- und Verarbeitungsmethoden des metallischen Werkstoffs wird dadurch zu einer übersichtlichen Darstellung vereinigt, daß stets die Grundprinzipien der Verfahren herausgearbeitet werden. Dadurch können auch wertvolle Hinweise auf kaum begangene oder mögliche Wege gegeben werden. Grundlage für die Lehre von den Verwandlungen eines Werkstoffes muß natürlich eine ausführliche Eigenschaftslehre bilden, die nach der chemischen und physikalischen Seite hin gegeben ist. Um den mehr praktischen Zielen des ersten Teiles eine theoretische Grundlage zu geben, wird im zweiten Teil versucht, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Chemie, besonders Gleichgewichts- und Phasenlehre, in ihrer speziellen Beziehung zur Aufgabe des vorliegenden Buches darzustellen. 30 Tabellen ausgewählter physikalisch-chemischer Daten stellen ein Rüstzeug dar, das ermöglicht, die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen unmittelbar in die Praxis zu übertragen.

Aus dem Inhalt:

Zur Einführung. — Inhaltsverzeichnis. **Erster Teil:** I. Die Metalle. II. Das Erz. III. Der metallische Werkstoff. IV. Der Weg vom Erz zum metallischen Werkstoff. V. Aufbereiten und Hilfsverfahren. VI. Das Erzeugen des Metalles. **Erster Abschnitt:** Die fünf Hauptgruppen hüttenmännischer Arbeiten; **zweiter Abschnitt:** Chemische Grundlinien der hüttenmännischen Metallerzeugung; **dritter Abschnitt:** Die praktischen Hilfsmittel. VII. Das Raffinieren. VIII. Das Legieren. IX. Auflegieren und Anlegieren. X. Das Scheiden (Zerlegen) von Legierungen. XI. Formgebung im Schmelzfluß. Das Gießen. XII. Das Verformen. XIII. Das Veredeln. XIV. Zustandslehre der metallischen Werkstoffe. XV. Chemische Eigenschaftslehre. XVI. Physikalische Eigenschaftslehre. — **Zweiter Teil:** **Erster Abschnitt:** Energie u. Materie. **Zweiter Abschnitt:** Allgemeine Gesetze der Statik. **Dritter Abschnitt:** Gesetze des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Lage der verschiedenen Gleichgewichte. **Vierter Abschnitt:** Gleichgewichte der verschiedenen Stoffe im besonderen. **Fünfter Abschnitt:** Kinetik. **Sechster Abschnitt:** Ausgewählte physikalisch-chemische Daten als Rüstzeug auf dem Wege vom Erz zum metallischen Werkstoff; Erze und wichtige in Erzen vorkommende Mineralien; Reine Metalle; Spezifische Wärme der Metalle und Nichtmetalle; Legierungen. Literaturzusammenstellung. Stichwortverzeichnis.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Lehrbuch der chemischen Physik

Zugleich dritte Auflage des

Grundrisses der physikalischen Chemie

von

Dr. ARNOLD EUCKEN

o. Prof. und Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts
der Technischen Hochschule Breslau

XVI und 1037 Seiten. Mit 250 Figuren im Text

Preis broschiert M 54.—, gebunden M 56.—

Ebenso wie bei den vorangehenden Auflagen besteht das eigentliche Ziel des Buches darin, Studierende über den Rahmen der Vorlesung über Experimentalphysik hinaus in die wichtigsten Theorien und Ergebnisse derjenigen Zweige der Physik einzuführen, die zur Chemie in irgendwelcher Beziehung stehen. Dabei erstrebte der Autor keine Vollständigkeit in der Mitteilung von Einzeltatsachen, sondern eine Herausarbeitung der wichtigsten allgemeineren Gesetze und Zusammenhänge. Gegenüber den früheren Auflagen ist der Umfang nicht unwesentlich vermehrt worden, einmal weil bei der Wiedergabe wichtiger Gedankengänge in der Regel eine etwas breitere Darstellung gewählt wurde als zuvor, weiterhin weil die zahlreichen, zum Teil grundsätzlich neuen Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Atom- und Molekülbaues, vor allem die Erkenntnisse der Wellenmechanik, berücksichtigt und organisch eingegliedert werden mußten. Schließlich galt es noch, einige größere Lücken der vorangehenden Auflagen, namentlich auf dem Gebiete der Lösungen und Mischungen, auszufüllen. Insgesamt bietet das Buch somit ein einigermaßen vollständiges Bild des als „chemische Physik“ zu bezeichnenden Lehrgebietes, in welchem man die Ergebnisse bedeutsamer älterer (klassischer) Untersuchungen mit den neuesten Erkenntnissen der Atomphysik vereinigt findet.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

